

---

# Zur Beziehung der Festkörperstruktur und ihren Eigenschaften

Untersuchungen zur Schmelzpunktalternanz von  
 $\alpha$ -monofunktionalisierten sowie  $\alpha,\omega$ -difunktionalisierten Derivaten  
der  $n$ -Alkane

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von  
Carsten Schauerte  
aus Schwerte

Essen 2004

Referent: Prof. Dr. R. Boese

Korreferent: Prof. Dr. R. Sustmann

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. P. Rademacher

Tag der Disputation: 23.12.2004

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis November 2004 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. R. Boese

gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des Themas, die zahlreichen Diskussionen und Anregungen sowie die intensive Betreuung während meiner Diplomanden- und Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Für Hilfestellungen und Ratschläge bei der Einkristallzucht und Datensammlung danke ich Herrn Dipl. Ing. D. Bläser.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises sei für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima gedankt. Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Dipl. Chem. T. Omlor und Herrn Dipl. Chem. S. Haferkamp für ihre Diskussionsbereitschaft und auch für ihre Geduld.

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt und Herrn Dr. D. Hofmann danke ich für die Berechnungen von Gitterenergien und Berechnungen zur Voraussage von Kristallstrukturen.

Für die Durchführung von *ab initio* Berechnungen sowie die Einarbeitung in das Programm DMAREL danke ich Herrn Dr. G. Day.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft und der *European Science Foundation* danke ich für finanzielle Unterstützung.

Kirstin Krybus danke ich für ihr Vertrauen und ihre uneingeschränkte Unterstützung, nicht nur beim Verfassen dieser Dissertation.

Alles kommt in der Wissenschaft auf ein Gewährwerden dessen an, was den  
Erscheinungen zu Grunde liegt. Ein solches Gewährwerden ist bis ins  
Unendliche fruchtbar.

*Johann Wolfgang von Goethe*

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zur Schmelzpunktalternanz</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelle Details</b>	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>Die Schmelzpunktalternanzen der <math>\alpha,\omega</math>-Dihalogenalkane</b>	<b>24</b>
4.1	Einführung	24
4.2	Intermolekulare Wechselwirkungen	28
4.2.1	Halogenatom-Wechselwirkungen	28
4.2.2	Halogenatom Wechselwirkungen zu C–H-Gruppen	39
4.3	Die Serie der $\alpha,\omega$ -Dichloralkane	55
4.3.1	Strukturdaten und Packungsanalysen	55
4.3.2	Diskussion der Schmelzpunktalternanz	66
4.4	Die Serien der $\alpha,\omega$ -Dibromalkane und $\alpha,\omega$ -Diiodalkane	72
4.4.1	Strukturdaten und Packungsanalysen	72
4.4.2	Diskussion der Schmelzpunktalternanz	82
4.5	Diskussion im Zusammenhang	88
4.5.1	Vergleichende Betrachtung der $\alpha,\omega$ -Dichloralkane	88
4.5.2	Vergleichende Betrachtung der $\alpha,\omega$ -Dibromalkane	91
4.5.3	Vergleichende Betrachtung der ungeraden $\alpha,\omega$ -Dichlor- und $\alpha,\omega$ -Dibromalkane	94
4.6	Ausreißer	98
4.6.1	1,6-Diiodhexan	98
4.6.2	1,9-Diiodnonan	104
4.7	Diskussion der kurzkettigen $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane	113
4.7.1	Dihalogenmethan	114
4.7.2	1,2-Dihalogenethan	116
4.7.3	1,3-Dihalogenpropan	121
4.7.4	1,4-Dihalogenbutan	131
4.7.5	Zusammenfassung	135
<b>5</b>	<b>Die Schmelzpunktalternanz der <math>\alpha</math>-Alkanthiole</b>	<b>137</b>
5.1	Einleitung	137
5.2	Intermolekulare Wechselwirkungen	140
5.2.1	Schwefelatom-Wechselwirkungen	140
5.3	Strukturdaten und Packungsanalyse	143
5.4	Diskussion der Schmelzpunktalternanz	152
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>165</b>

---

<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>168</b>
7.1	Daten aus thermoanalytischen Untersuchungen	168
7.2	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	171
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>204</b>

# 1 Einleitung

Die Struktur-Eigenschaftsbeziehung ist in den verschiedenen Disziplinen der Chemie von essentieller Bedeutung. Ob es sich um ein Salz, um kleine Moleküle, um Makromoleküle oder gar um Polymere handelt, -kennt ein Chemiker die Struktur der Reinsubstanz, so kann er weitgehend deren Eigenschaften beschreiben. Hierbei sind in erster Linie die chemischen Eigenschaften gemeint, also wie die Substanz mit anderen Verbindungen reagiert, wie stabil sie ist oder sich unter vorgegebenen Bedingungen umwandelt.

Bisher ist nur wenig über die wechselseitigen Beziehungen von Teilchen im Festkörper bekannt. Bei ausschließlicher Betrachtung von Festkörpern, die aus Molekülen aufgebaut sind, liegt dies daran, dass hier die Moleküle nur durch relativ schwache, jedoch weit reichende Wechselwirkungen miteinander in Beziehung stehen. Diese sind teils attraktiv und halten letztlich den Festkörper zusammen. Aber es gibt auch abstoßende Wechselwirkungen, die jedoch durch die Summe der attraktiven Wechselwirkungen überkompensiert werden.

Ein zweites Problem besteht im Verständnis der Entstehung eines Festkörpers. Zunächst sind es nur wenige Moleküle, die zusammenhalten. Sie sind offenbar durch andere Gesetzmäßigkeiten bestimmt, als wenn es schließlich viele hunderttausend oder Milliarden von Molekülen sind. Ob und wie sich die wenigen Moleküle umordnen, wenn sich immer mehr Moleküle dazu gesellen, ist weitgehend unbekannt. Im Idealfall entsteht eine regelmäßige Anordnung, die sich in allen Raumrichtungen wiederholt. Es bildet sich ein Kristall. Aber selbst dafür gibt es nur unzureichende Modellvorstellungen, denn solch ein dynamisches, d.h. sich bewegendes System exakt zu beschreiben ist äußerst kompliziert. Um zu verstehen, wie ein Molekülkristall aussieht, müsste das gesamte Wechselspiel gegenseitiger Kräfte nicht nur für das Endprodukt, also den Kristall, sondern auch für die Entstehungsgeschichte bekannt sein.

Dies ist der Grund, weshalb wir heute noch so wenig über den festen Zustand wissen. Verdeutlicht wird diese Tatsache dadurch, dass alle Eigenschaften die den Festkörper charakterisieren, noch nicht vorhersagbar sind. Wir kennen zwar die genaue Festkörperstruktur von mehr als 300.000 Verbindungen, die meist durch Röntgenbeugungstechniken bestimmt wurden, aber warum sie so gebaut sind, entzieht sich heute noch weitgehend unserem tieferen Verständnis. Zu den Eigenschaften des festen Zustands gehört die Löslichkeit, Härte, optische und magnetische Eigenschaften und die am leichtesten zu messende physikalische Eigenschaft einer Reinsubstanz, der Schmelzpunkt. Obwohl der Schmelzpunkt für nahezu jede reine Festsubstanz bekannt ist und sogar zur Charakterisierung verwendet wird, kann dessen exakter Betrag nicht berechnet werden.<sup>[1-3]</sup>

In den letzten Dekaden hat eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie eingesetzt, von der erhofft wird, dass sie das Bindeglied zwischen der molekularen und makroskopischen Welt darstellt. Ein tieferes Verständnis auf molekularer Ebene sollte es letztendlich erlauben, Voraussagen zur Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu machen, ähnlich wie wir sie heute bereits von den Struktur-Reaktivitätsbeziehungen der molekularen Systeme her kennen. Die Untersuchung des Phänomens der Schmelzpunktalternanz<sup>†</sup> am Beispiel der  $\alpha, \omega$ -Dihalogenalkane sowie der  $\alpha$ -Alkanthiole bietet die Möglichkeit, in diesem Feld von der Kristallstruktur auf die Eigenschaften des Festkörpers zu schließen, da die homologen Vertreter der Reihen ein Gleichgewicht zwischen struktureller Einfachheit und Komplexität ihrer Wechselwirkungen repräsentieren.

Die Aufgabenstellung dieser Dissertation war daher nicht nur die Untersuchung von Strukturen einiger homologer Reihen und deren Darstellungen. Von großer Bedeutung, auch für künftige Arbeiten, ist die Zusammenstellung des bekannten Materials in einem größeren Zusammenhang. Damit sind bei einer nahezu endlos erscheinenden Anzahl

---

<sup>†</sup> Das Phänomen der alternierenden Schmelzpunkte mit zunehmender Kohlenstoffanzahl einer homologen Reihe soll im Folgenden als Schmelzpunktalternanz bezeichnet werden.



---

verschiedenster Reihen jene zu lokalisieren, die als Marksteine identifiziert werden könnten. Anhand der anschließend durchgeführten detaillierten und in sich schlüssigen Packungsanalysen sollten möglichst viele methodische Ansätze erforderlich sein, um das Alternanzphänomen zu erklären. Diese Forderung an die Arbeit geschah in der Erkenntnis, dass es wohl kaum möglich sein wird, einen alles übergreifenden Erklärungsansatz zu finden.

## 2 Zur Schmelzpunktalternanz

Homologe Reihen zeichnen sich im Allgemeinen durch eine gleichmäßige Veränderung ihrer physikalischen Eigenschaften mit zunehmender Zahl von Bausteinen aus. Dazu zählt beispielsweise der monotone Verlauf der Siedepunkte oder Brechungsindices. Diese physikalischen Größen kennzeichnen dabei den flüssigen Aggregatzustand der Vertreter.

Es war wohl *Adolf Baeyer*, der 1877 als erster feststellte, dass der Anstieg der Schmelzpunkte sowohl der  $\alpha$ -mono- als auch der  $\alpha,\omega$ -disubstituierten Carbonsäurederivate der  $n$ -Alkane mit zunehmender Kettenlänge nicht monoton ist wie deren Siedepunkte, sondern dass die Schmelzpunkte<sup>†</sup> der Homologen mit einer geraden Zahl von C-Atomen relativ höher liegen, als derer mit einer ungeraden Zahl.<sup>[6]</sup>

*„Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass ausnahmslos ein Glied mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, als das um ein Kohlenstoffatom reichere, während doch in beiden Reihen die Schmelzpunkte mit Ausnahme der ersten Glieder steigen.“*

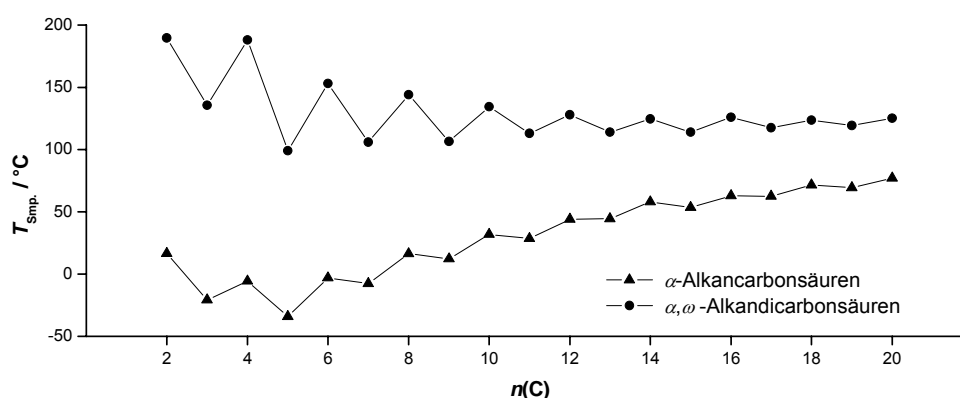


Abbildung 2-1: Verlauf der Schmelzpunkte  $T_{\text{Smp.}}$  der Mono- und Dicarbonsäuren mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(\text{C})$ .

<sup>†</sup> Die Schmelzpunkte des in Abbildung 2-1 dargestellten Graphen werden folgenden Quellen entnommen.<sup>[4;5]</sup>

Weitere physikalische Eigenschaften von homologen Serien wie Löslichkeiten<sup>[7]</sup>, Sublimations-<sup>[8]</sup> und Verbrennungsenthalpien<sup>[9]</sup> zeigen ebenfalls ein alternierendes Verhalten. Diese stehen wie die Schmelzpunkte im Zusammenhang mit den Gitterenergien der Vertreter und weisen darauf hin, dass das Alternanzphänomen ausschließlich mit dem Festkörper und nicht mit der flüssigen Phase assoziiert ist.

Schmelzpunktalternanz – ein Phänomen, das bereits am Ende des 19. Jahrhunderts entdeckt wurde, ist nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung (Abbildung 2-2).

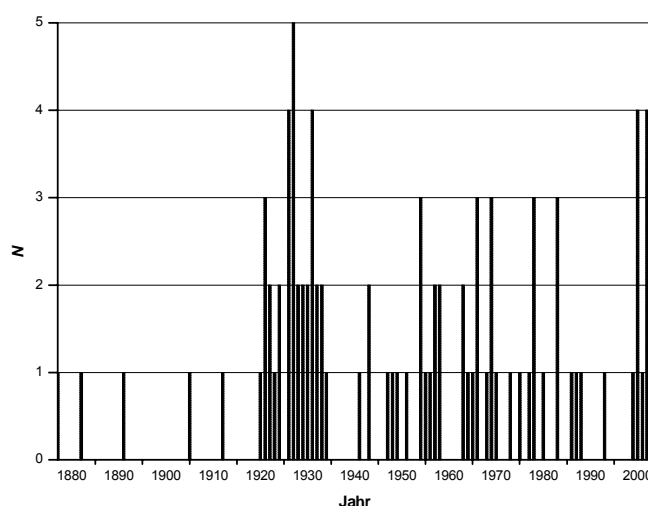


Abbildung 2-2: Publikationen zum Thema Schmelzpunktalternanz im Zeitraum von 1877 - 2003.<sup>[10;11]</sup> Die erhöhte Anzahl an Veröffentlichungen beschäftigten sich von 1920 - 1930 vor allem mit der Serie der  $n$ -Alkane. Die Publikationen von 1950 - 1980 befassen sich hauptsächlich mit dem Alternanzphänomen der Derivate der Stammverbindung. Die neuesten Veröffentlichungen beinhalten Arbeiten zur Schmelzpunktalternanz von Co-Kristallen (Einzelheiten siehe Text).

Innerhalb der letzten 120 Jahre haben die Forschungsergebnisse zu einem tieferen Verständnis der Schmelzpunktalternanz homologer Reihen geführt. Nach relativ kurzer Zeit wurde deutlich, dass homologe Reihen verschiedene Formen der Schmelzpunktalternanz aufweisen können. In der Literatur wird

von einer normalen und inversen Alternanz berichtet.<sup>[12]</sup> Als normale Alternanz wird der Trend bezeichnet, bei dem die Vertreter mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen relativ höher schmelzen als die ungeraden Homologen einer Reihe. Die inverse Alternanz hingegen entspricht dem umgekehrten Verhalten bezüglich der Anzahl an C-Atomen. Exemplarisch werden in der folgenden Tabelle einige Serien aufgeführt, deren Schmelzpunkte normal oder invers in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge alternieren.

Tabelle 2-1: Beispiele für normale und inverse Schmelzpunktalternanz von homologen Reihen mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatome  $n(C)$ .

normal		invers
Endgruppen $X = X$	Endgruppen $X \neq X$	Endgruppen $X \neq X$
$H_3C(CH_2)_nCH_3$		
$HOOC(CH_2)_nCOOH$	$H_3C(CH_2)_nCOOH$	
$H_2NOC(CH_2)_nCONH_2$	$H_3C(CH_2)_nCONH_2$	
$O_2NHN(CH_2)_nNHNO_2$	$H_3C(CH_2)_nNHNO_2$	
$H_2N(CH_2)_nNH_2$	$H_3C(CH_2)_nNH_2$	
$HO(CH_2)_nOH$	$H_3C(CH_2)_nOH$	
$HS(CH_2)_nSH$		$H_3C(CH_2)_nSH$
$NC(CH_2)_nCN$		$H_3C(CH_2)_nCN$
$Cl(CH_2)_nCl$		$H_3C(CH_2)_nCl$
$Br(CH_2)_nBr$		$H_3C(CH_2)_nBr$
$I(CH_2)_nI$		$H_3C(CH_2)_nI$

Aus Tabelle 2-1 ist zu entnehmen, dass die Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -disubstituierten  $n$ -Alkanderivate einschließlich ihrer Stammverbindung ohne Ausnahme normal alternieren, während bei den  $\alpha$ -monosubstituierten  $n$ -Alkanen beide Alternanzmuster zu finden sind. Als Grund für das Auftreten von inversen Alternanzen wird angenommen, dass die entsprechenden funktionellen Gruppen der Homologen im Festkörper ein ähnliches Volumen einnehmen wie eine Methylgruppe. Bei Substitution einer Endgruppe durch eine Methylgruppe unterliegt die Kristallstruktur eines ungeradzahigen Moleküls keinen strukturellen Veränderungen und würde sich daher wie die Packung eines geradzahigen Vertreters verhalten<sup>†</sup>. Dementsprechend weisen die ungeraden Homologen der betreffenden Reihen einen relativ höheren Schmelzpunkt auf.<sup>[14]</sup>

Auch von  $\alpha$ -substituierten  $n$ -Alkanderivaten, deren terminale Kohlenstoffatome mehrfach substituiert vorliegen, sind homologe Reihen bekannt, die alternierende Schmelzpunkte aufweisen<sup>‡</sup>. Die in Abbildung 2-3 dargestellten Reihen verdeutlichen, dass das Auftreten von alternierenden Schmelztemperaturen ihrer jeweiligen Homologen mit zunehmender Gerüstkohlenstoffanzahl unabhängig von der Kombination der Substituenten ist. Die Vertreter der Serien aus den folgenden Beispielen weisen dabei normal alternierende Schmelztemperaturen mit wachsender  $n$ -Alkylkette auf.

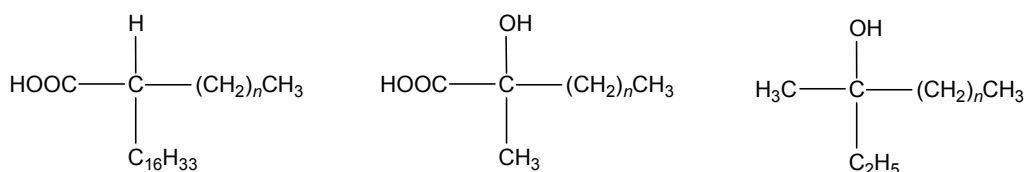


Abbildung 2-3: Beispiele für Schmelzpunktalternanz von homologen Reihen mit zwei- und dreifach substituierten terminalen C-Atomen.

<sup>†</sup> Speziell vom Chlor ist bekannt, dass die Substitution eines Chloratoms durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe keine strukturelle Änderung der betreffenden Kristallstruktur verursacht.<sup>[13]</sup>

<sup>‡</sup> Sämtliche Beispiele der nachfolgend aufgeführten homologen Reihen sind, sofern nicht anders gekennzeichnet, von Breusch publiziert worden.<sup>[7]</sup>

Allerdings kann der Trend der Schmelzpunkte im Hinblick auf normale bzw. inverse Alternanz durch die Substituenten beeinflusst werden. Die Reihen aus Abbildung 2-4 unterscheiden sich lediglich durch den Austausch des Wasserstoffatoms gegen einen Phenylring an der Propansäuregruppe ihrer *n*-Alkylketten. Für beide Serien werden wiederum normal alternierende Schmelzpunkte gefunden.

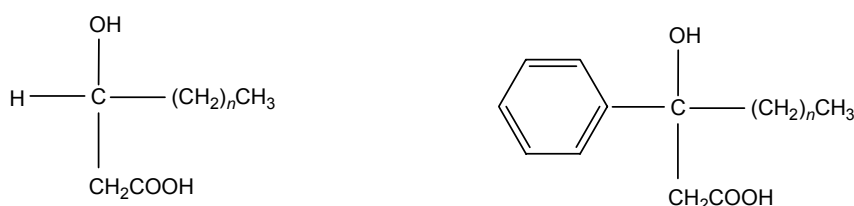


Abbildung 2-4: Beispiele für homologe Reihen, die durch Austausch eines Substituenten ihr Alternanzverhalten beibehalten.

Dagegen sind auch Beispiele bekannt, die durch den Austausch eines Substituenten einen Wechsel der Alternanz hervorrufen. Die Schmelztemperaturen der Homologen aus der Reihe der 1-Phenyl-1-alkyl-alkohole alternieren im Gegensatz zu den Schmelzpunkten der Vertreter der 1-Furyl-1-alkyl-alkohole mit zunehmender Kettenlänge invers (Abbildung 2-5).



Abbildung 2-5: Beispiele für homologe Reihen, die durch Austausch eines Substituenten ihr Alternanzverhalten ändern.

Auch *n*-Alkylketten können für das Verhalten bezüglich normaler oder inverser Schmelzpunktalternanz von homologen Serien entscheidend sein. Die in Abbildung 2-6 aufgeführten Reihen veranschaulichen am Beispiel der

bereits gezeigten Serie der 3-Hydroxy-3-alkyl-propansäuren, sowie der entsprechenden Serie mit zwei *n*-Alkylketten, dass mit Einführung eines weiteren anwachsenden Kohlenwasserstoffgerüsts ein Wechsel der Alternanz nicht zwingend verbunden ist. Wie bei der monohomologen Reihe<sup>†</sup> alternieren die Schmelzpunkte der Vertreter der bihomologen Serie normal.

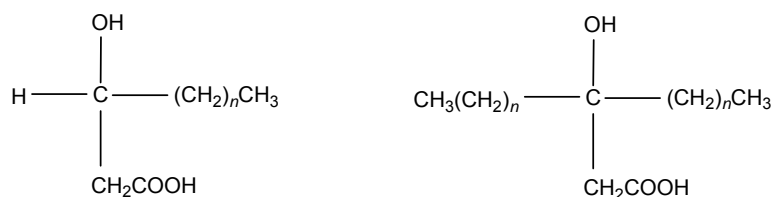


Abbildung 2-6: Beispiele für mono- und bihomologe Reihen mit identischem Alternanzverhalten ihrer Schmelzpunkte.

Wiederum ausgehend von der Reihe der 1-Phenyl-1-alkyl-alkohole (vgl. Abbildung 2-5) zeigt das folgende Beispiel, dass die Substitution des endständigen Wasserstoffatoms gegen eine wachsende *n*-Alkylkette allerdings zu einem Wechsel von inverser zu normaler Alternanz führt (Abbildung 2-7).

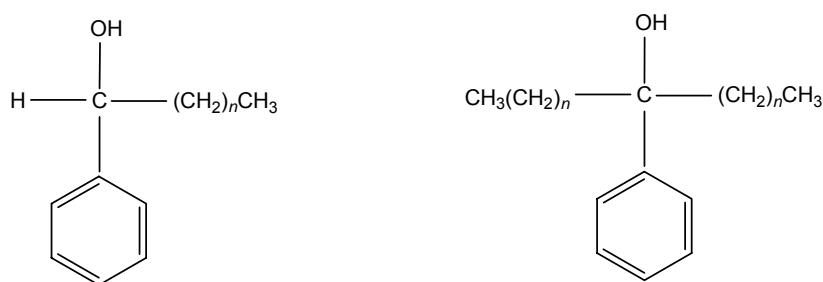


Abbildung 2-7: Beispiele für mono- und bihomologe Reihen mit unterschiedlichem Alternanzverhalten ihrer Schmelzpunkte.

---

<sup>†</sup> Als mono-, bi-, tri- und tetrahomologen Reihen der *n*-Alkane werden Serien bezeichnet, bei denen vom gleichen Kohlenstoffatom eine, zwei, drei oder vier wachsende Alkylketten gleichzeitig ausgehen.<sup>[7]</sup>

Auch von den bereits in Tabelle 2-1 dargestellten  $\alpha$ -monosubstituierten  $n$ -Alkanderivaten sind Beispiele von bihomologen Reihen bekannt, die alternierende Schmelzpunkte aufweisen. Abbildung 2-8 zeigt die  $n$ -Alkylcarbonsäuren im Vergleich zu den Di- $n$ -alkyl-essigsäuren. Die Schmelzpunkte beider Serien sind in Hinsicht auf die Anzahl ihrer Alkylkohlenstoffatome invers alternierend.

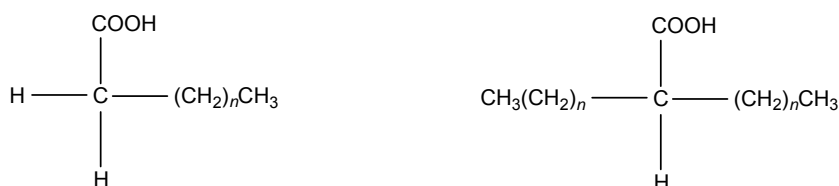


Abbildung 2-8: Beispiele für mono- und bihomologe Reihen mit identischem Alternanzverhalten ihrer Schmelzpunkte.

Im Gegensatz dazu ist ein Wechsel des Alternanzverhaltens bei Reihen zu beobachten, die als Carbonsäureester vorliegen (Abbildung 2-9). Unabhängig von der Anzahl an Kohlenwasserstoffketten alternieren die Schmelzpunkte der Vertreter aus den Serien der Methan-methylol-fettsäureester normal.

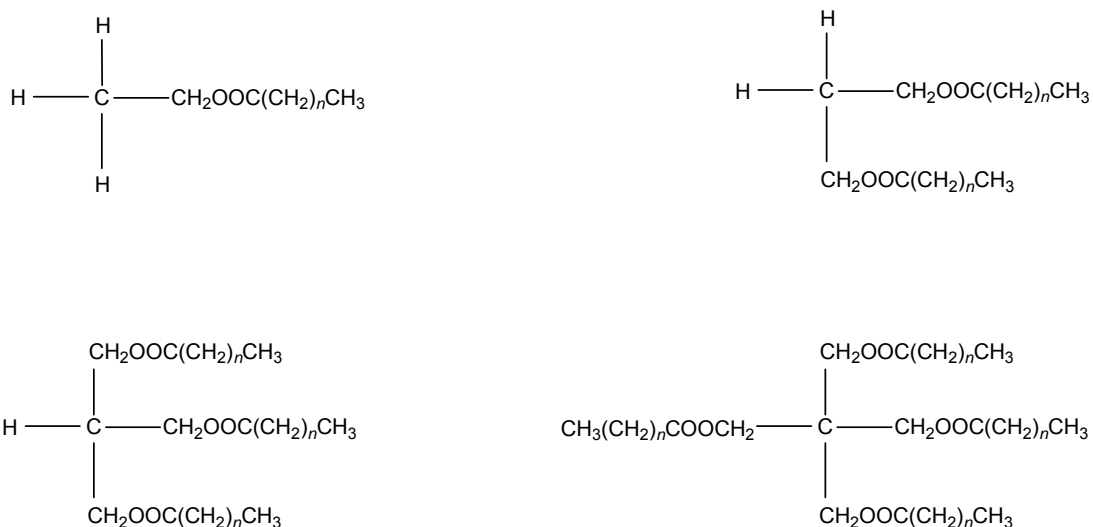


Abbildung 2-9: Beispiele für mono-, bi-, tri- und tetrahomologe Reihen mit identischem Alternanzverhalten ihrer Schmelzpunkte.



Allerdings ist aus der Literatur auch bekannt, dass die Schmelztemperaturen von Ester-Serien invers alternieren können, wie beispielsweise bei den homologen Benzoesäureestern. Das Alternanzverhalten dieser Reihe stimmt daher mit zunehmender Länge ihrer  $n$ -Alkylketten mit dem Trend der Schmelztemperaturen, der in Abbildung 2-8 dargestellten monohomologen Fettsäure-Reihe, überein.

Die Beispiele aus den Reihen der mehrfach  $\alpha$ -substituierten  $n$ -Alkanderivate zeigen, dass die Homologen der Serien unabhängig von der Art ihrer Substituenten und unabhängig von der Anzahl ihrer  $n$ -Alkylketten normal oder invers alternierende Schmelzpunkte aufweisen können. Eine Vorhersage über einen normalen bzw. inversen Verlauf der Schmelztemperaturen dieser Reihen ist, wie bei den  $\alpha$ -monosubstituierten Serien der Derivate der  $n$ -Alkane, nicht möglich.

Bei der Betrachtung des Alternanzverhaltens der mehrfach  $\alpha$ -substituierten  $n$ -Alkanderivate ist eine regelmäßige Alternanz für die meisten Reihen erst ab einer Kettenlänge länger als fünf bis zehn C-Atomen zu erkennen. Die Schmelzpunkte der Vertreter mit weniger Kohlenstoffatomen fallen durch ihre starke Unregelmäßigkeit auf, die sich darin äußert, dass die Schmelztemperaturen von benachbarten Homologen entweder keine oder extrem große Differenzen aufweisen (vgl. Abbildung 2-1). Diese so genannte Induktionsphase der Alternanz ist im Allgemeinen typisch für homologe Reihen. Auch die Schmelzpunkte der  $n$ -Alkane alternieren erst ab dem  $n$ -Butan regelmäßig. *Breusch* weist darauf hin, dass die Unregelmäßigkeit der Schmelzpunkte der Anfangsglieder im Zusammenhang mit den noch nicht regelmäßigen Kristallpackungen der Homologen steht. Erst wenn mit zunehmender Kettenlänge der stärker werdende Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen des Gerüsts gegenüber den Wechselwirkungen der terminalen Substituenten überwiegt, sind die Kristallstrukturen der jeweils gerad- und ungeradzahligen Vertreter einer Serie vergleichbar, was zu einem gleichmäßigen Anstieg der alternierenden Schmelzpunkte führt.<sup>[7]</sup> In Abhängigkeit der Substituentengröße verschiebt sich zudem die Induktionsphase von vergleichbaren homologen Reihen. Je

größer die Substituenten, desto später tritt eine regelmäßige Alternanz auf.<sup>[7]</sup> So alternieren die Schmelztemperaturen aus der Serie der 3-Hydroxy-3-alkyl-propansäuren ab einer Alkylanzahl von drei Kohlenstoffatomen. Die regelmäßige Alternanz der Schmelzpunkte des Phenylderivats dieser Reihe beginnt hingegen mit einer Verschiebung um zwei Methylengruppen (vgl. Abbildung 2-4). Somit lässt sich anhand der Substituentengröße die Länge der Induktionsphase abschätzen.

Diese charakteristische Eigenschaft findet sich nicht bei den Reihen wieder, die mehr als eine *n*-Alkylkette besitzen. Wiederum ausgehend von den 3-Hydroxy-3-alkyl-propansäuren ist die regelmäßige Schmelzpunktalternanz im Vergleich zu ihrer bihomologen Serie (vgl. Abbildung 2-6) ab C<sub>13</sub> der Gerüstkohlenstoffatome zu erkennen. Ein umgekehrtes Verhalten zeigt hingegen das in der folgenden Abbildung dargestellte Paar.

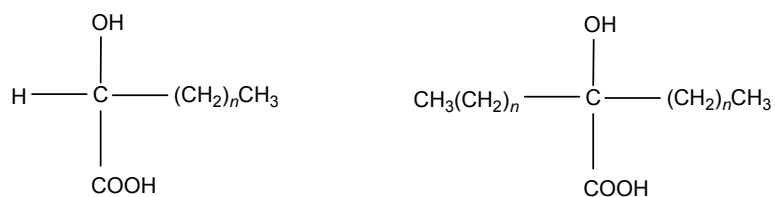


Abbildung 2-10: Beispiele für mono- und bihomologe Reihen mit unterschiedlicher Induktionsphase ihrer Schmelzpunkte.

Die Schmelzpunkte der 2-Hydroxy-2-alkyl-ethansäuren alternieren erst ab einer Anzahl von neun Kohlenstoffatomen der *n*-Alkylkette, während die regelmäßige Alternanz der bihomologen Reihe bereits ab sieben C-Atomen beginnt.

Auch die Größe der Substituenten ist entscheidend dafür verantwortlich, ob Schmelzpunktalternanz einer Serie auftritt oder nicht. Abbildung 2-11 zeigt homologe Reihen der Dialkyl-alkyl-methanole mit unterschiedlichen Längen ihrer *n*-Dialkylketten. Die Vertreter der dimethyl- als auch dibutylsubstituierten Serien weisen normale Schmelzpunktalternanz auf. Der regelmäßige Verlauf der Schmelztemperaturen ist für die Reihe der Dimethyl-alkyl-methanole ab

14 Kohlenstoffatome zu erkennen, hingegen ist die Induktionsphase der Dibutyl-alkyl-methanole länger und die Regelmäßigkeit der Alternanz beginnt erst ab 17 C-Atomen. Dagegen alternieren die Schmelztemperaturen der Homologen mit den längeren Dialkylketten  $C_{14}H_{29}$ ,  $C_{16}H_{33}$  sowie  $C_{18}H_{37}$  ausgehend von  $C_1$  bis  $C_{21}$  Gerüstkohlenstoffatome der wachsenden C-Kette nicht. Aus der Literatur ist bekannt, dass dieser Befund auch für Homologen der Dialkyl-alkyl-methanole mit einer ungeradzahligen Anzahl an Kohlenstoffatomen ihrer Alkylgruppen gilt.

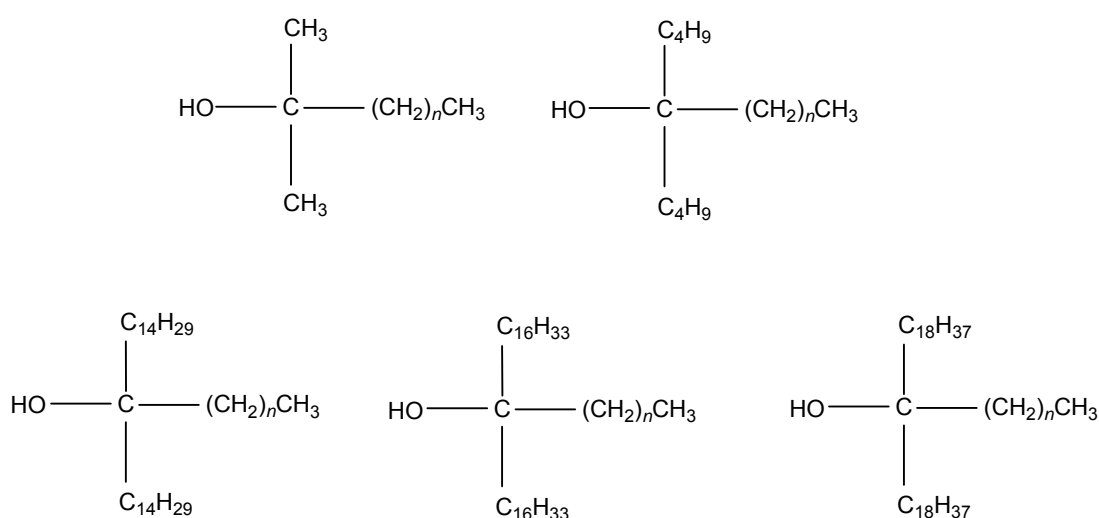


Abbildung 2-11: Beispiele für homologe Reihen, mit Variation der Länge ihrer Alkylsubstituenten.

Für diese Reihen ist anzunehmen, dass die langen terminalen  $n$ -Alkylketten sowie das in seiner Länge zunehmende Kohlenwasserstoffgerüst sich innerhalb ihrer Kristallstrukturen parallel ausrichten<sup>†</sup>. Allerdings ist dabei der Beitrag der intermolekularen Wechselwirkungen der anwachsenden Kohlenstoffkette nicht ausreichend, um die Dominanz der Wechselwirkungen

<sup>†</sup> Am Beispiel der Triglyceride mit den jeweiligen geradzahligen Kettenlängen von  $C_{10}$  bis  $C_{18}$  sowie  $C_{13}$  konnte *Schenk* zeigen, dass sich die drei Alkylketten der geraden und ungeraden Moleküle in ihren jeweiligen Kristallstrukturen asymmetrisch gegabelt anordnen. Diese molekularen ‚Gabeln‘ ordnen sich wiederum in ihren Packungen parallel zueinander an.<sup>[15]</sup>

der terminalen Alkylsubstituenten zu überwinden. Basierend auf dieser Annahme und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die terminalen Substituenten mit zunehmender Kettenlänge unverändert bleiben, ist ein alternierender Verlauf der Gitterenergien nicht zu erwarten. Da der Schmelzpunkt einer Verbindung mit der Gitterenergie korreliert ist, tritt somit bei diesen Serien keine Schmelzpunktalternanz auf.

Darüber hinaus existieren weitere homologe Reihen, die keine Schmelzpunktalternanz mit zunehmender Länge ihrer  $n$ -Alkylketten zeigen. Dazu zählen folgende Serien, die in Abbildung 2-12 dargestellt werden.

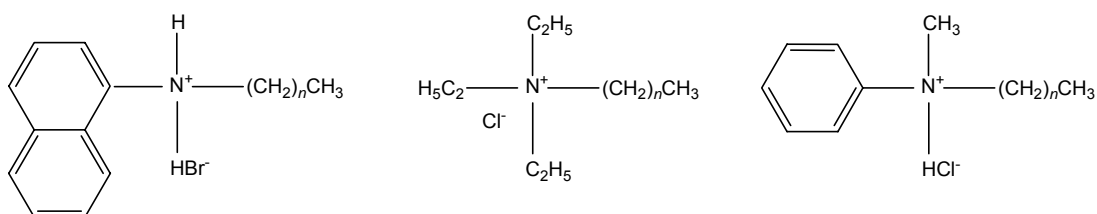


Abbildung 2-12: Beispiele für homologe Serien, die keine alternierenden Schmelzpunkte aufweisen.

Die nicht alternierenden Schmelzpunkte der Reihen werden dabei auf den polaren Charakter und nicht auf die Größe ihrer terminalen Ammoniumgruppen zurückgeführt, da beispielsweise die Schmelztemperaturen der Fettsäureamide, -anilide und  $\beta$ -Naphthylamide alternierenden Verlauf zeigen.<sup>[7]</sup>

Auch die Schmelzpunkte der in Abbildung 2-13 dargestellten  $\alpha,\omega$ -disubstituierten  $n$ -Alkanderivate, deren Endgruppen einen relativ großes Volumen besitzen (vgl. Tabelle 2-1) alternieren<sup>†</sup>. Beide Serien weisen mit zunehmender Anzahl an Methylengruppen normale Schmelzpunktalternanz auf. *Desiraju et al.* konnte am Beispiel der funktionalisierten  $\alpha,\omega$ -Diphenyl-

<sup>†</sup> Die Schmelzpunktalternanz der  $\alpha,\omega$ -Diphenylalkane wurde bereits 1927 von *Nekrassov* zum ersten Mal erwähnt.<sup>[16]</sup>

alkane zeigen, dass bei dieser Reihe die Endgruppen der Vertreter die Kristallpackungen nicht dominieren. Es liegt daher ein Gleichgewicht der Wechselwirkungen zwischen den Methylengruppen und der terminalen Gruppen vor, was sich in einem alternierenden Verhalten der berechneten Gitterenergien äußert.<sup>[17]</sup>

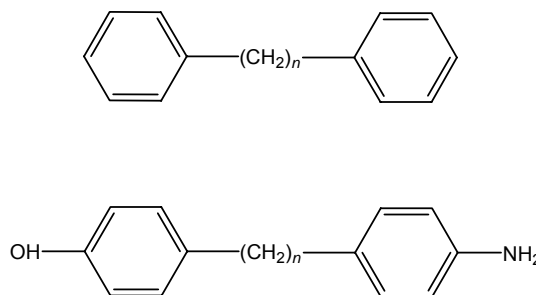


Abbildung 2-13: Beispiele für Schmelzpunktalternanz von homologen Reihen mit großen Substituenten in  $\alpha,\omega$ -Position.

Weiterhin ist aus der Literatur zu entnehmen, dass nicht nur die  $\alpha$ -substituierten sowie  $\alpha,\omega$ -disubstituierten  $n$ -Alkane mit zunehmender Kettenlänge alternierende Schmelzpunkte aufweisen, sondern das Phänomen auch bei konstanter Anzahl an C-Atomen von isomeren  $n$ -Alkanen auftreten kann.<sup>[18]</sup> In diesem Fall werden die Schmelzpunkte gegen die Position der im Molekül enthaltenen Doppelbindung aufgetragen. Die *cis*- und *trans*-Isomere des entsprechenden Olefins werden dabei als eigenständige Reihen betrachtet. Beim Vergleich der Schmelzpunkte der Stereoisomere von 1- bis 4-Octen ist zu erkennen, dass die *cis*-Isomere ohne Ausnahme einen niedrigeren Schmelzpunkt als die *trans*-Isomere aufweisen. Innerhalb der jeweiligen Reihe des  $n$ -Octens weisen außerdem die Isomere einen relativ höheren Schmelzpunkt auf, deren Doppelbindungen sich in den Positionen zwei und vier befinden.

Darüber hinaus wurden isomere Reihen der  $n$ -Alkanderivate mit ebenfalls konstanter Gerüstkohlenstoffanzahl im Bereich von  $\text{C}_{10}$  bis  $\text{C}_{35}$  untersucht.<sup>[7]</sup> Die Positionen der Substituenten werden dabei ausgehend vom ersten Kohlenstoffatom systematisch bis zur Mitte des Gerüsts variiert. Unabhängig

von einer geraden bzw. ungeraden Kohlenstoffanzahl der Kette weisen die Hydroxy-, Carboxy- als auch Oxo-alkane innerhalb ihrer Serien keine alternierenden Schmelzpunkte auf. Der Schmelzpunktverlauf der Isomeren in Abhängigkeit von ihrer Substitutionsposition der drei Reihen ist vergleichbar, und wird als umgekehrte Glockenform beschrieben<sup>†</sup>.

Auch von isomeren Reihen der alkylsubstituierten *n*-Alkane sind Schmelzpunkte bekannt, die einen unterschiedlichen Kurvenverlauf im Vergleich von geraden zu ungeraden als auch kurz- gegenüber langkettigen Serien aufzeigen.<sup>[7]</sup> Die geradzahligen Methyl-alkane mit 12, 14 und 18 Kohlenstoffatomen (Methylgruppe nicht mitgerechnet) weisen bei Verschiebung der CH<sub>3</sub>-Gruppe in ihrer Kette jeweils normale Schmelzpunktalternanz auf. Bei den Methyl-alkanen mit einer ungeradzahligen Anzahl an Gerüstkohlenstoffen (C<sub>11</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>15</sub>) tritt keine Alternanz der Schmelztemperatur auf. Der Kurvenverlauf entspricht dem typischen Trend der bereits erwähnten isomeren Reihen. Ab einer Kettenanzahl von über 30 C-Atomen sind die Schmelzpunktkurven der Methyl-alkane C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub> und C<sub>35</sub> miteinander vergleichbar. Der Verlauf der Schmelztemperaturen der langkettigen, methylierten *n*-Alkane stellt sich als monoton fallend, als auch parallel zueinander dar. Im Vergleich zu den kürzeren Reihen der Methyl-alkane liegt weder eine charakteristische umgekehrte Glockenform der ungeraden noch ein alternierender Trend der geraden Isomeren in Abhängigkeit der Position ihrer Methylgruppe vor.

Auch isomere Reihen, bei denen eine der beiden terminalen CH<sub>3</sub>-Gruppen der Kette durch eine funktionelle Gruppe substituiert wird, zeigen bei Verschiebung eines weiteren Substituenten entlang des *n*-Alkangerüsts keine regelmäßig alternierenden Schmelzpunkte. Als Beispiel werden die Octadecancarbonsäuren genannt, bei denen wiederum eine Hydroxy-, Oxo-, als auch Methylgruppe in Stellung 2 bis 18 der Fettsäure verschoben werden.<sup>[7]</sup>

---

<sup>†</sup> Die Schmelzpunktmaxima der Isomeren sind bei Substitution am Anfang und in der Mitte der *n*-Alkankette zu finden.

Bemerkenswert ist, dass sich das Alternanzphänomen nicht nur auf acyclische Kettenmoleküle beschränkt. Auch Cycloalkane sowie ihre Derivate weisen mit zunehmender Ringgröße alternierende Schmelzpunkte auf.<sup>[7]</sup> Der Schmelzpunktverlauf der cyclischen Paraffine verhält sich dabei nicht regelmäßig. Die Schmelztemperaturen der geradzahligen Vertreter bis zum Cyclotetradecan alternieren normal, wobei der Schmelzpunkt des Cycloheptadecans anscheinend einen Wendepunkt darstellt, da ab Cyclononadecan inverse Schmelzpunktalternanz auftritt. Der normale alternierende Trend der Schmelzpunkte wird dabei auf den Einfluss der unterschiedlichen intramolekularen Spannungen der gerad- und ungeradzahligen Anfangsglieder auf die Schmelztemperatur zurückgeführt.<sup>[16]</sup>

Aktuelle Ergebnisse zeigen, dass alternierende Schmelzpunkte auch bei Co-Kristallen auftreten können. Diese werden durch zwei unterschiedliche Verbindungen gebildet. Während die Kettenlänge eines Moleküls innerhalb der Serien variabel ist, liegt das zweite Molekül der Co-Kristalle stets unverändert vor (vgl. Abbildung 2-14 und Abbildung 2-15). So wurden beispielsweise Homologen aus der Reihe der  $\alpha$ -monosubstituierten Carbonsäurederivate der *n*-Alkane jeweils erfolgreich mit Pyrazin co-kristallisiert.<sup>[19]</sup>

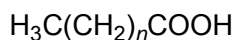
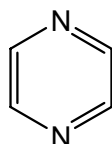


Abbildung 2-14: Beispiel für Schmelzpunktalternanz von binären Systemen. Die Serie der Co-Kristalle  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  beinhaltet die Vertreter von  $n(\text{CH}_2) = 0 - 8$  einschließlich Ameisensäure.

Auch von den  $\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäuren sind solche Strukturen bekannt. Als zweite Komponente dient in diesem Fall 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.<sup>[20]</sup>

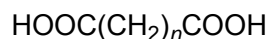
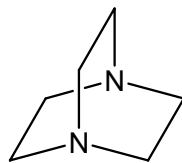


Abbildung 2-15: Beispiel für Schmelzpunktalternanz von binären Systemen. Die Untersuchung der Co-Kristalle  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} - \text{COOH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  umfasst die Homologen mit  $n(\text{CH}_2) = 1 - 7$ .

Der Verlauf der alternierenden Schmelztemperaturen von beiden Systemen entspricht dabei dem normalen Trend der Schmelzpunktalternanz der Mono- bzw. Dicarbonsäuren mit steigender Anzahl ihrer Kohlenstoffatome (vgl. Tabelle 2-1).

Neben der Induktionsphase ist auch eine Konvergenz der Schmelzpunkte bei allen homologen Reihen zu beobachten (vgl. Abbildung 2-1). Diese Annäherung der alternierenden Schmelzpunkte mit zunehmender Kohlenstoffanzahl gegen einen gemeinsamen Grenzwert ist unabhängig vom Typ der Endgruppen und liegt in einem Temperaturbereich von  $117^\circ - 120^\circ \text{C}$ .<sup>[21]</sup> Die Konvergenz der Schmelzpunkte ist dabei auf das Verhältnis der Methylen- zu den Endgruppen zurückzuführen. Der relative Anteil der terminalen Gruppen nimmt im Vergleich zum Anteil der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Bezug auf die Molekülmasse, das Molvolumen und auch den intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper mit steigender Kettenlänge ab. Die Schmelzpunkte der Vertreter werden demzufolge von den Methylengruppen bestimmt. Letztlich entsprechen die physikalischen Eigenschaften der Homologen mit hinreichender Anzahl an C-Atomen einem hypothetischen, unendlichen langen und kristallinen *n*-Alkan<sup>†</sup>.

---

<sup>†</sup> Diese Vermutung wird durch die Untersuchung der Festkörperdichten an  $\alpha,\omega$ -disubstituierten Derivaten der *n*-Alkane bestätigt. Mit zunehmender Kettenlänge der Vertreter konvergiert auch diese physikalische Eigenschaft von homologen Serien gegen



Basierend auf der Konvergenz gelang *Chickos* eine Abschätzung der Schmelztemperaturen von Homologen verschiedener Serien bis zu einer Anzahl von 400 Methylengruppen. Um die alternierenden Schmelzpunkte der Anfangsglieder zu berücksichtigen, werden dazu zwei hyperbolische Funktionen definiert. Diese beschreiben jeweils die Schmelzpunkte der geraden bzw. ungeraden Homologen mit zunehmender Kohlenstoffanzahl. Als Startwert der beiden Funktionen dient die Schmelztemperatur eines kurzkettigen geraden- sowie eines ungeradzahligen Vertreters, wobei der gemeinsame Endpunkt durch die Schmelztemperatur von Polyethylen charakterisiert wird.<sup>[23]</sup>

---

einen Grenzwert. Dieser liegt im Bereich von  $0,96 - 0,98 \text{ g cm}^{-3}$  und entspricht dabei der Dichte von Niederdruckpolyethylen, die mit  $0,94 - 0,97 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben wird.<sup>[22]</sup>

### 3 Experimentelle Details

Folgende Vertreter aus den Reihen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane<sup>†</sup> sowie der  $\alpha$ -Alkanthiole wurden im Hinblick auf ihre alternierenden Schmelzpunkte untersucht.

$\alpha,\omega$ -Dichloralkane		$\alpha,\omega$ -Dibromalkane		$\alpha,\omega$ -Diiodalkane	
<b>1</b>	Dichlormethan	<b>11</b>	Dibrommethan	<b>21</b>	Diiodmethan
<b>2</b>	1,2-Dichlorethan	<b>12</b>	1,2-Dibromethan	<b>22</b>	1,2-Diiodethan
<b>3</b>	1,3-Dichlorpropan	<b>13</b>	1,3-Dibrompropan	<b>23</b>	1,3-Diiodpropan
<b>4</b>	1,4-Dichlorbutan	<b>14</b>	1,4-Dibrombutan	<b>24</b>	1,4-Diiodbutan
<b>5</b>	1,5-Dichlorpentan	<b>15</b>	1,5-Dibrompentan	<b>25</b>	1,5-Diiodpentan
<b>6</b>	1,6-Dichlorhexan	<b>16</b>	1,6-Dibromhexan	<b>26</b>	1,6-Diiodhexan
<b>7</b>	1,7-Dichlorheptan	<b>17</b>	1,7-Dibromheptan	<b>27</b>	1,7-Diiodheptan
<b>8</b>	1,8-Dichloroctan	<b>18</b>	1,8-Dibromoctan	<b>28</b>	1,8-Diiodoctan
<b>9</b>	1,9-Dichlornonan	<b>19</b>	1,9-Dibromnonan	<b>29</b>	1,9-Diiodnonan
<b>10</b>	1,10-Dichlordecan	<b>20</b>	1,10-Dibromdecan	<b>30</b>	1,10-Diioddecan

---

<sup>†</sup> Die Vertreter der  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane wurden bereits in einer vorangegangenen Arbeit untersucht.<sup>[24]</sup> Um eine ganzheitliche Diskussion der  $\alpha,\omega$ -dihalogen-substituierten *n*-Alkane zu ermöglichen werden die Kristallstrukturen dieser Reihe nochmals herangezogen.

$\alpha$  -Alkanthiole**31** *n*-Propan-1-thiol**35** *n*-Heptan-1-thiol**32** *n*-Butan-1-thiol**36** *n*-Octan-1-thiol**33** *n*-Pentan-1-thiol**37** *n*-Nonan-1-thiol**34** *n*-Hexan-1-thiol**38** *n*-Decan-1-thiol

Im Vorfeld der strukturanalytischen Experimente wurde eine Recherche in der *Cambridge Structural Database* (CSD)<sup>[25]</sup> nach bereits veröffentlichten Kristallstrukturen mit dem Ergebnis durchgeführt, dass lediglich von den ersten beiden Homologen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane Strukturdaten publiziert worden waren. Alle weiteren Festkörperstrukturen wurden in dieser Arbeit erstmals mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelt.

Die meisten Homologen<sup>†</sup> sind bei Raumtemperatur flüssig und wurden direkt *in situ* auf dem Diffraktometer kristallisiert. Um die Vertreter zunächst in einen polykristallinen Zustand zu überführen, wurden die Verbindungen langsam unter ihren jeweiligen Schmelzpunkt abgekühlt.

Dabei erstarrten das 1,3-Dibrom-, 1,3-Diodpropan sowie das 1,9-Diodnonan als unterkühlte Schmelzen, während sich die verbleibenden Homologen vergleichsweise gut kristallisieren ließen. Um polykristallines Material von 1,3-Dibrompropan zu erhalten, wurde der Probe daher das Nukleationsmittel AgI hinzugefügt. Die bereits erwähnten Vertreter aus der Serie der  $\alpha,\omega$ -Diodalkane wurden zur Kristallisation gebracht, indem die jeweiligen Proben nicht schrittweise, sondern direkt auf die Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt wurden (vgl. Kapitel 4.6.2).

---

<sup>†</sup> Als einziger Vertreter liegt das 1,2-Diodethan bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vor. Ein zur Messung geeigneter Einkristall von **22** wurde durch Sublimation im Vakuum erhalten.<sup>[24]</sup>

Im weiteren Vorgehen wurde gleichermaßen die Temperatur für die zu untersuchenden Verbindungen ca. 10 - 20 K tiefer als ihr jeweiliger Schmelzpunkt eingestellt, da sich in diesem Temperaturbereich meist das optimale Verhältnis zwischen Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit befindet. Mit einem fokussierten Infrarotlaser wurde danach ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren durchgeführt, bis sich jeweils ein geeigneter Einkristall gebildet hat.<sup>[26]</sup>

Anschließend wurden die Einkristalle der jeweiligen homologen Reihen auf eine einheitliche Messtemperatur abgekühlt<sup>†</sup>. Die kristallographischen Daten einer jeden Serie wurden somit bei derselben Temperatur aufgenommen, was den Vergleich ihrer berechneten Dichten zulässt. Die röntgenographisch bestimmten Festkörperdichten geben Auskunft über die Kompaktheit der Kristallpackungen und können gegebenenfalls mit den Schmelzpunkten der homologen Reihen korreliert werden.<sup>[27]</sup>

Ein großer Vorteil der angewendeten Kristallisationstechnik ist es unter anderem, polymorphe Kristallmodifikationen eines Festkörpers bei enantiotropen Verhalten zu untersuchen, die fest-fest Phasenübergänge aufweisen. Ist dabei die Temperaturdifferenz zwischen der Hochtemperaturphase und dem Schmelzpunkt groß genug, so kann direkt in diese Phase kristallisiert werden. Um allerdings die Kristallstruktur der Tieftemperaturphase zu erhalten, durchläuft der Feststoff beim Abkühlen unterhalb seiner Umwandlungstemperatur den angesprochenen fest-fest Phasenübergang. Dieser kann dazu führen, dass die Struktur des Einkristallgitters zerstört wird. Durch direkte Abkühlung der flüssigen Probe unterhalb der Übergangstemperatur und anschließende Anwendung des Zonenschmelzverfahrens durchläuft die Tieftemperaturphase notwendigerweise den fest-fest, sowie flüssig-fest den Phasenübergang. Demzufolge kann ein Einkristall der Tieftemperaturphase nicht erhalten

---

<sup>†</sup> Die Messtemperatur für die Serie der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane betrug  $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die der  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Homologen aus der Reihe der  $\alpha$ -Alkanthiole wurden bei einer Temperatur von  $-143\text{ }^{\circ}\text{C}$  untersucht.

werden ist. Dieses Problem kann jedoch durch eine Kristallzucht aus Lösung unterhalb der Umwandlungstemperatur umgangen werden.

Um eine erfolgreiche *in situ* Kristallisation durchzuführen, ist es daher im Vorfeld erforderlich, Informationen über das eventuelle Auftreten von Phasenumwandlungen im Festkörper zu erhalten. Eine Möglichkeit, fest-fest Phasenübergänge zu detektieren, stellt die Differentialthermoanalyse dar. Vor Beginn der strukturanalytischen Experimente wurden von den zu untersuchenden Homologen Thermogramme angefertigt, wobei keine Hinweise auf Phasenumwandlungen mit Ausnahme des *n*-Propan-1-thiols (vgl. Kapitel 5.3) zu erkennen waren<sup>†</sup>. Zusätzlich können mit dieser Methode thermodynamisch korrekte Schmelzpunkte bestimmt werden, die zur Überprüfung der aus der Literatur bekannten Schmelzpunkte dienen.

---

<sup>†</sup> Ein Vergleich der experimentell bestimmten Schmelzpunkte mit denjenigen aus der Literatur ist im Anhang zu finden.

## 4 Die Schmelzpunktalternanzen der $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane

### 4.1 Einführung

Abbildung 4-1 zeigt den alternierenden Schmelzpunktverlauf<sup>†</sup> der  $\alpha,\omega$ -dihalogensubstituierten Derivate der  $n$ -Alkane mit zunehmender Kettenlänge.

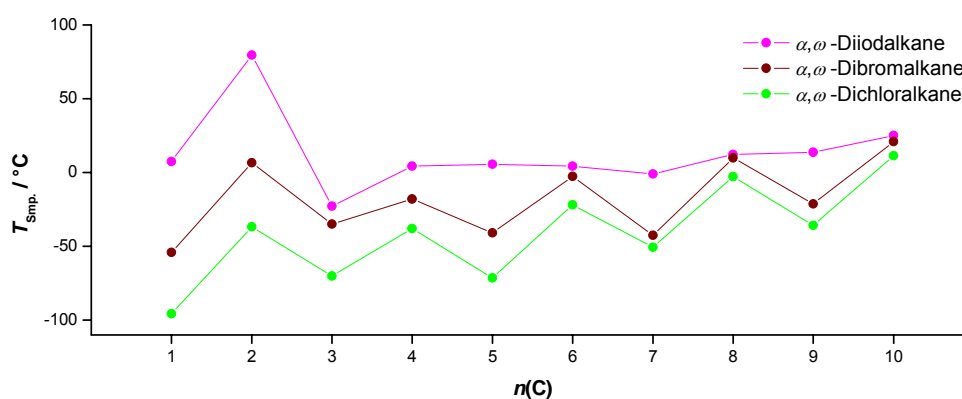


Abbildung 4-1: Verlauf der Schmelzpunkte  $T_{Smp.}$  der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(C)$ .

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die Homologen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen  $n(C)$  einen relativ höheren Schmelzpunkt aufweisen, als die benachbarten mit einer ungeraden Anzahl. Auffällig ist das unregelmäßige Alternanzverhalten des 1,5-Diodpentans, welches bereits in einer vorangegangenen Arbeit diskutiert wurde.<sup>[24]</sup>

<sup>†</sup> Die in Abbildung 4-1 aufgetragenen Schmelzpunkte wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse gemessen (vgl. Kapitel 3). Die ausgewerteten *Onset*-Schmelzpunkte bestätigen dabei die aus der Literatur bekannten Schmelztemperaturen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane (vgl. Anhang 7.1).

Das in Abbildung 4-2 dargestellte Diagramm der röntgenographischen Dichten  $\rho_{\text{ber.}}^{\dagger}$ , dokumentiert, dass nicht alle Festkörpereigenschaften einer homologen Reihe stets einen alternierenden Trend erkennen lassen. Die  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane weisen einen monoton fallenden Kurvenverlauf ihrer Dichten auf<sup>[24]</sup> und die Dichtealternanz der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane ist nur schwach ausgeprägt. Einzig die  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane zeigen eine Alternanz ihrer Dichten. Die berechneten Gitterenergien  $\Delta H_G^{\ddagger}$  alternieren dabei wie die Schmelzpunkte. Auf die Abweichung von der regelmäßigen Alternanz des 1,9-Diiodnonans wird in Kapitel 4.6.2 eingegangen.

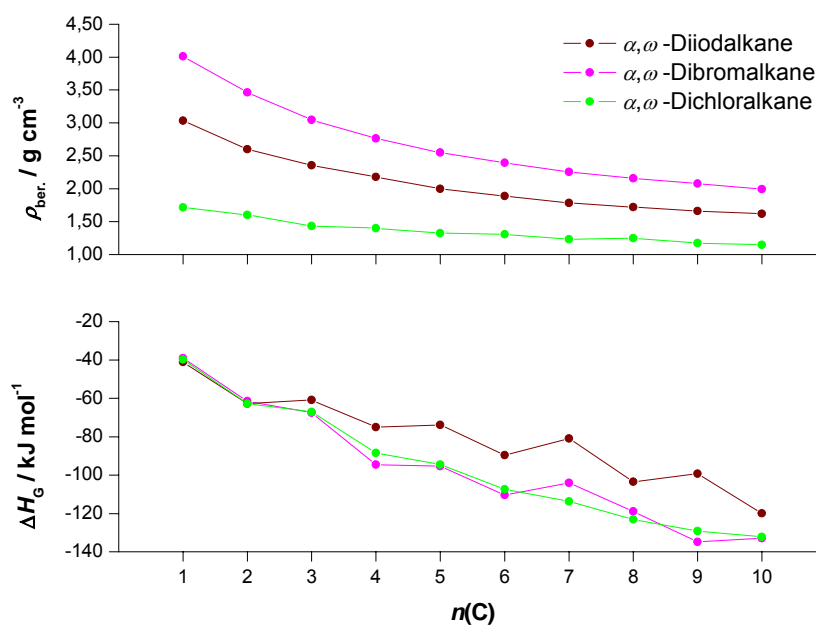


Abbildung 4-2: Verlauf der Festkörperdichten  $\rho_{\text{ber.}}$  und Gitterenergien  $\Delta H_G$  der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(\text{C})$ .

<sup>†</sup> Die kristallographischen Daten der zu untersuchenden  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane wurden für sämtliche Verbindungen der einzelnen Reihen bei derselben Temperatur aufgenommen, was den Vergleich der berechneten Dichten zulässt (vgl. Kapitel 3).

<sup>‡</sup> Die Berechnungen der Gitterenergien wurden mit dem von *Hofmann* entwickelten Programm FlexCryst durchgeführt.<sup>[28]</sup>

Bislang korrelieren bei allen untersuchten  $n$ -Alkanen und deren Derivaten, wie bei den  $\alpha,\omega$ -Dichloralkanen, die Schmelzpunkte mit den röntgenographischen Dichten.<sup>[27;29-31]</sup> Im Allgemeinen stehen die Festkörperdichten über die Qualität sowie die Quantität der intermolekularen Kontakte im Zusammenhang mit den Gitterenergien<sup>†</sup>, die wiederum mit den Schmelztemperaturen korreliert sind. Insgesamt bedeutet dies, dass es sich bei der Schmelzpunktalternanz um einen thermodynamischen Effekt handelt und Entropieänderungen in erster Näherung unberücksichtigt bleiben können.

Als einziges Beispiel wurde bisher eine invertierte Schmelzpunkt-Festkörperdichte-Korrelation bei den  $\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäuren ab sechs Methylengruppen in der Kette festgestellt.<sup>[32]</sup> Interessant ist die Tatsache, dass hier eine umgekehrte Korrelation der Schmelzpunkte zu den Packungskoeffizienten und Gitterenergien vorliegt. Letztlich kann die Schmelzpunktalternanz dieser Serie auch auf die unterschiedlichen Packungen der gerad- und ungeradkettigen Mitglieder zurückgeführt werden. Die Endgruppen der Moleküle mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen weisen im Gegensatz zu den geradzahligen aufgrund von Packungseffekten Torsionen mit Winkeln bis zu  $30^\circ$  auf, so dass die Geometrie nicht mehr einer idealen all-*trans*-Konformation zuzuordnen ist. Die so aufgebrachte Spannungsenergie wird gegenüber einer idealen Geometrie durch eine dichtere, energetisch günstigere Packung kompensiert. Demzufolge werden für die ungeradzahligen Dicarbonsäuren höhere Dichten gefunden als für die geradzahligen. Die aufgebrachte Spannungsenergie wird im Schmelzvorgang freigesetzt, was zur Senkung der Schmelztemperatur führt.

Das Auftreten von Schmelzpunktalternanz in einer homologen Reihe war bis heute stets von einer generellen Alternanz der entsprechenden röntgenographisch bestimmten Dichten begleitet. Die Reihe der

---

<sup>†</sup> Darüber hinaus steht die Sublimationsenthalpie in direkter Beziehung mit der Gitterenergie.<sup>[8]</sup>



$\alpha,\omega$ -Dichloralkane beinhaltet eine vergleichbare Korrelation der Schmelzpunkte zu den entsprechenden Festkörperdichten, wie sie bei der Stammverbindung aller homologen Reihen, den  $n$ -Alkanen, auftritt. Die Serien der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane hingegen zeigen erstmalig eine sehr gering ausgeprägte bzw. keine Alternanz in ihren berechneten Dichten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache scheint die nicht vorhandene Dichtealternanz der beiden Serien ein Indiz dafür zu sein, dass, in Anlehnung an den in der Mathematik gebräuchlichen Ausdruck, *die Alternanz der Festkörperdichten nur eine hinreichende aber nicht notwendige Bedingung* für das Auftreten des Phänomens Schmelzpunktalternanz darstellt.

Um schließlich die Frage beantworten zu können, warum die Reihen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane alternierende Schmelzpunkte aufweisen, ist es erforderlich das Verhalten der Festkörperdichten der jeweiligen Serien zu verstehen. Unter diesen Aspekten sollen die Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane in den folgenden Kapiteln untersucht werden. Die subtilen Unterschiede in den Kristallpackungen, basierend auf den molekularen Symmetrien, als auch den intermolekularen Wechselwirkungen, sollten eine Begründung für das Alternanzphänomen liefern.

## 4.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Das komplexe Gleichgewicht zwischen den intermolekularen Wechselwirkungen des Kohlenwasserstoffgerüsts und denen der terminalen Gruppen hat wesentliche Bedeutung für das Verständnis des Phänomens der alternierenden Schmelzpunkte homologer Reihen. Dieses Wechselspiel wird speziell durch die intermolekularen Hal $\cdots$ Hal- und C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte entscheidend beeinflusst und äußert sich durch strukturelle Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane, die letztlich für die Festkörpereigenschaften der betrachteten Serien verantwortlich sind.

### 4.2.1 Halogenatom-Wechselwirkungen

Es ist seit langem bekannt, dass die Halogenatome Chlor, Brom und Iod schwache intermolekulare Wechselwirkungen in Kristallen eingehen<sup>†</sup>.<sup>[35]</sup> Die schwereren Elemente Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> sowie I<sub>2</sub> kristallisieren in der Raumgruppe *Cmc* und bilden dabei Schichtstrukturen aus, die parallel zur (100)-Ebene liegen. Die Kristallpackungen implizieren, dass zwischen den Halogenatomen Wechselwirkungen vorliegen, die nicht auf *van der Waals*-Kräfte zurückgeführt werden können.<sup>[36;37]</sup>

Die Ursache für diese Wechselwirkungen ist noch immer Bestandteil von Diskussionen. *Nyburg*<sup>[38]</sup> sowie *Price et al.*<sup>[39]</sup> sind der Ansicht, dass die kurzen Abstände zwischen den Halogenatomen das Ergebnis elliptisch geformter (anisotroper) Atome sind, während *Desiraju*<sup>[40]</sup> und *Ramasubbu*<sup>[41]</sup> annehmen, dass zwischen Halogenatomen in Kristallen spezifische anziehende Kräfte wirken.

Es ist erstaunlich, dass Hal $\cdots$ Hal-Wechselwirkungen trotz ihrer relativ geringen Stärke die resultierenden Packungsmuster von Kristallstrukturen beeinflussen können.<sup>[35]</sup> Eine Gegenüberstellung der Kristallstrukturen von

---

<sup>†</sup> Dass zwischen den Halogenatomen attraktive intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen, erklärt bereits das Auftreten eines Cl<sub>2</sub>-Dimers in der Gasphase.<sup>[33;34]</sup>

elementarem Chlor und der monoklinen Form von 1,4-Dichlorbenzol ist daher aufschlussreich. Die Kontakte zwischen den Halogenatomen sind nahezu identisch, wobei der aromatische Ring im 1,4-Dichlorbenzol die Funktion eines *spacers* hat.

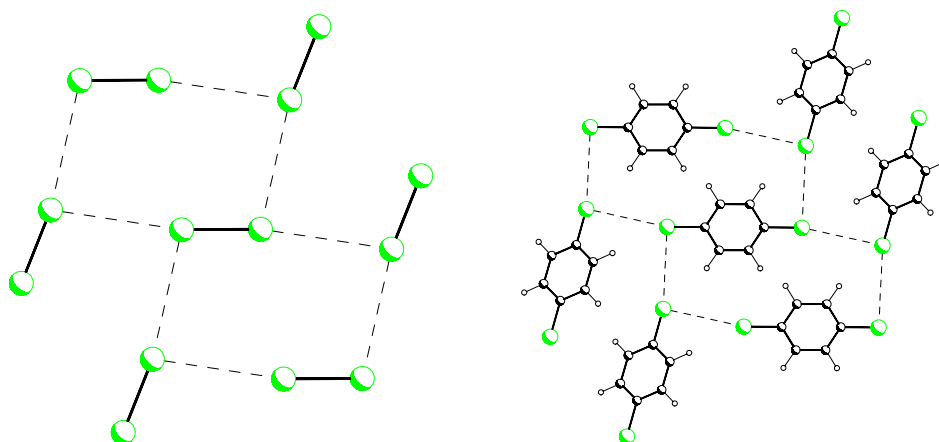


Abbildung 4-3: Topologische Ähnlichkeit zwischen den Strukturen von  $\text{Cl}_2$  und monoklinem 1,4-Dichlorbenzol im Kristall.

Aus dem Vergleich wird deutlich, dass es Vorzugsorientierungen für  $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte gibt. Um Aufschluss über die beobachteten Kontakte und Geometrien zu bekommen, wird eine Recherche in der CSD<sup>†</sup> durchgeführt. Die Recherche basiert auf dem  $\text{C-Hal}\cdots\text{Hal-C}$ -Fragment, wobei folgende Strukturen ausgeschlossen werden, um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten.

---

<sup>†</sup> Die aktuellste in der Literatur bekannte CSD-Studie stammt aus dem Jahr 1994.<sup>[40]</sup> Die Datenbank enthielt zu diesem Zeitpunkt insgesamt 109816 Kristallstrukturen. Da sich in den letzten zehn Jahren die Zahl der registrierten Strukturen nahezu verdreifacht hat, bietet sich eine aktuelle Recherche an (CSD-Version 5.24 + zwei Aktualisierungen; 291965 Eintragungen), um bei der Interpretation des zugrunde liegenden Datenmaterials eine höhere statistische Signifikanz zu erhalten.

- Fehlgeordnete Strukturen
- Polymerstrukturen
- Strukturen mit Residual-Faktoren > 10 %
- Mit Fehlern behaftete und als solche in der CSD registrierte Strukturen.
- Metallorganische Strukturen
- Strukturen, die Ladungen enthalten.

Um die Distanz- und Winkelabhängigkeiten der Hal...Hal-Kontakte zu veranschaulichen, werden in den folgenden Diagrammen, die Ergebnisse der Recherche als Histogramme dargestellt. Als Distanzkriterium wird die Summe der *van der Waals*-Radien der entsprechenden Halogenatome nach *Bondi*<sup>[42]</sup> + 0,1 Å verwendet. *Gavezzotti* zeigt, dass die Verlängerung der Kontaktdistanzen über die Summe der *van der Waals*-Radien der Atome hinaus notwendig ist, da die Minima ihrer korrespondierenden Potentialkurven der intermolekularen Wechselwirkungen nicht mit den exakten Summen der *van der Waals*-Radien übereinstimmen müssen.<sup>[43]</sup>

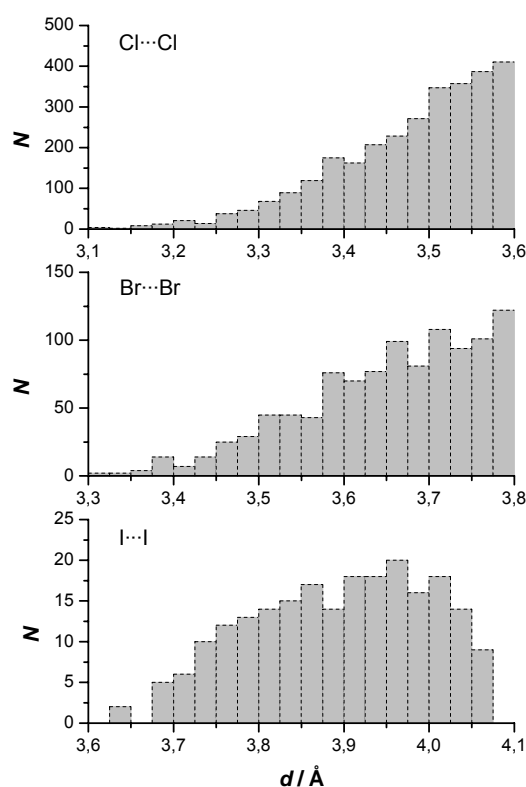


Abbildung 4-4: Verteilungsdiagramme der Distanzen der Hal...Hal-Kontakte.

Prinzipiell sind die Distanzverteilungen für Cl...Cl- und Br...Br-Kontakte miteinander vergleichbar. Mit Distanzzunahme ist ein ansteigender Trend der Population in beiden Diagrammen zu beobachten. Hingegen liegt eine deutlich breitere Verteilung der I...I-Kontakte vor, die sich durch eine relativ höhere Population bei kürzeren Distanzen im Vergleich zu den Cl...Cl- sowie Br...Br-Kontakten auszeichnet.

Aus der Literatur ist bekannt, dass viele Eigenschaften der Halogene und deren Verbindungen mit der Polarisierbarkeit in Verbindung stehen.<sup>[40]</sup> Diese nimmt vom Chlor zum Iod zu, wobei die Elektronenhülle vom Iod im Vergleich zu der vom Chlor mehr als doppelt so stark deformiert werden kann<sup>†</sup>.

<sup>†</sup> Die exakten Zahlenwerte der Polarisierbarkeit  $\alpha$  der Halogenatome lauten:  $\alpha(\text{Cl}) = 2,18 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha(\text{Br}) = 3,05 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha(\text{I}) = 4,70 \text{ \AA}^3$ .<sup>[4]</sup>

Um den Einfluss der unterschiedlichen *van der Waals*-Radien der Halogenatome auf die Verteilung auszuschließen, werden die Distanzverteilungen der Kontakte normiert, indem die Kontaktdistanzen nicht als Absolutwerte, sondern prozentual berücksichtigt werden. Dabei wird auf die definierte Maximaldistanz (*van der Waals*-Radius + 0,1 Å) der einzelnen Recherchen referenziert.

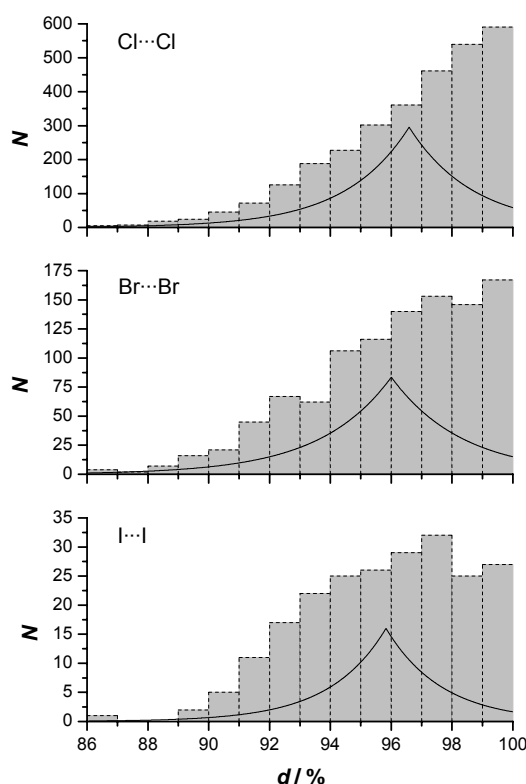


Abbildung 4-5: Normierte Verteilungsdiagramme der Distanzen der Hal...Hal-Kontakte.

Die größte Häufigkeit ist in den Diagrammen der Cl...Cl- und Br...Br-Kontakte im Intervall von 99 - 100 % zu erkennen, hingegen liegt die maximale Population der I...I-Kontakte im Intervall 97 - 98 %. Die insgesamt breitere Verteilung der Distanzen von I...I-Kontakten im Vergleich zu Cl...Cl- und Br...Br-Kontakten wird im Intervall von 92 - 94 % besonders deutlich. Die Maxima, der mit einer *Laplace*-Funktion berechneten Verteilungskurven (Origin V7.0), markieren in den jeweiligen Histogrammen den statistischen

Schwerpunkt der normierten Datensätze. Der Maximumwert der Verteilungskurve der Br $\cdots$ Br-Kontakte liegt bei 96 % und nimmt einen Mittelwert, im Vergleich zu den Maxima der Cl $\cdots$ Cl- sowie I $\cdots$ I-Kontakten, ein. Dieser Trend geht mit den Atompolarisationen der Halogene einher. Die Diagramme deuten an, dass Polarisierungseffekte der Halogene bei der Diskussion von Hal $\cdots$ Hal-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.

Aus den in Abbildung 4-7 dargestellten Histogrammen der Kontaktwinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  des C–Hal $\cdots$ Hal–C-Fragments ist ersichtlich, dass Cl $\cdots$ Cl- sowie Br $\cdots$ Br-Kontakte eine ähnliche Verteilung aufweisen<sup>†</sup>. Das Verteilungsdiagramm der I $\cdots$ I-Kontakte unterscheidet sich zu denen der Cl $\cdots$ Cl- sowie Br $\cdots$ Br-Kontakte durch seine geringe Häufigkeit im Winkelbereich um 130°.

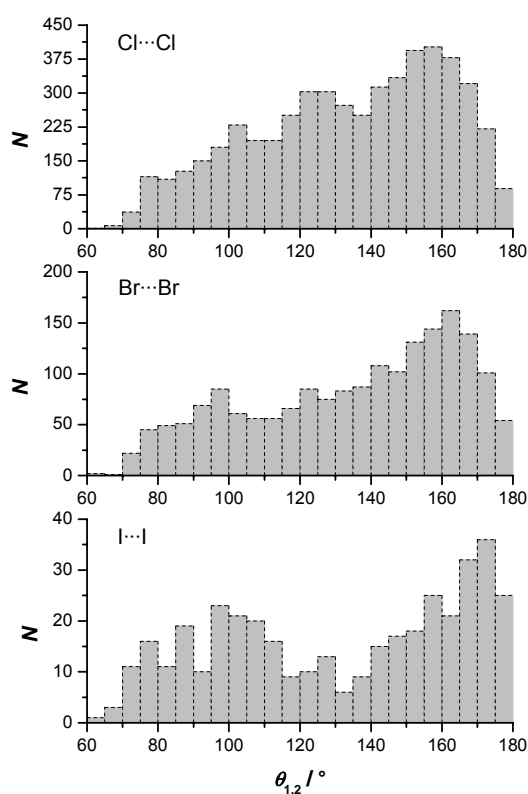


Abbildung 4-6: Winkelverteilungsdiagramme der Hal $\cdots$ Hal-Kontakte.

<sup>†</sup> Die Definition der Kontaktwinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  wird in Abbildung 4-7 dargestellt.

In den drei  $\theta_{1,2}$ -Histogrammen spiegeln die Maxima im Bereich um  $100^\circ$  und  $160^\circ$  die Direktionalität der Hal $\cdots$ Hal-Kontakte wider. Im Allgemeinen werden zwei Kontaktgeometrien unterschieden.

Für Typ I gilt  $\theta_1 = \theta_2$ ; zwischen den Halogenatomen ist ein Inversionszentrum lokalisiert. Diese Kontakte sind assoziiert mit triklinen Zellen und entstehen laut *Desiraju* als zwangsläufige Konsequenz des *close packing* Prinzips der Kristallstruktur.<sup>[39;40]</sup> Im Typ II ist  $\theta_1 \cong 175^\circ$  und  $\theta_2 \cong 80^\circ$ . Charakteristisch kristallisieren Verbindungen mit dieser Kontaktgeometrie in monoklinen und orthorhombischen Raumgruppen. Ein weiterer Kontakt, der den Übergang zwischen Typ I und Typ II repräsentiert, wird von *Desiraju* mit  $|\theta_1 - \theta_2| < 20^\circ$  definiert und als quasi Typ I bezeichnet.<sup>[40]</sup>

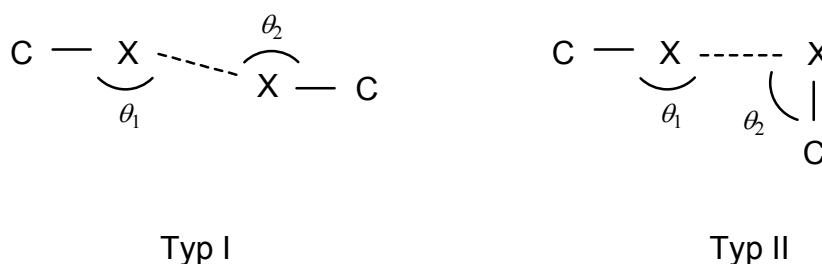


Abbildung 4-7: Definition der Hal $\cdots$ Hal-Kontakttypen.

Ein Spezialfall des Typs II der intermolekularen Hal $\cdots$ Hal-Kontakte stellt die trimere Anordnung der Halogenatome dar.<sup>[44]</sup> Dieser triangulare Hal $\cdots$ Hal $\cdots$ Hal-Kontakt ist sehr selten in der CSD anzutreffen<sup>†</sup>, da die Geometrie der beteiligten Moleküle häufig die Bildung der sich periodisch wiederholenden Strukturfragmente ausschließt.<sup>[45]</sup>

<sup>†</sup> *Bosch* berichtet von neun Chlor-, sieben Brom-, sowie vier Iod-Trimeren.<sup>[45]</sup>



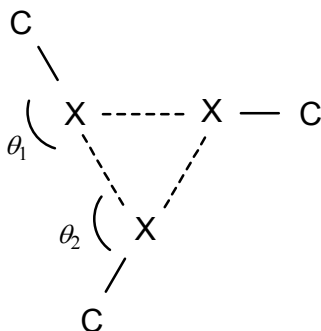
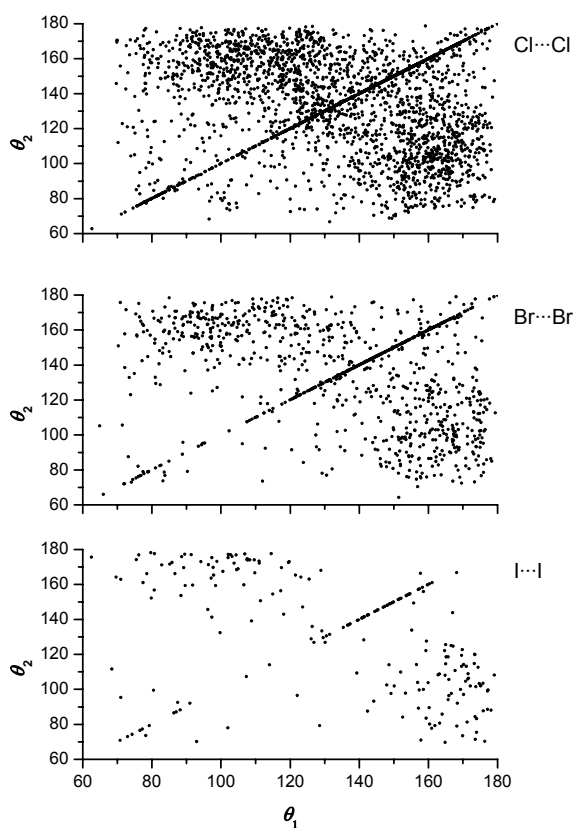


Abbildung 4-8: Sonderfall des Typs II.

Durch die Auftragung der Winkel  $\theta_1$  vs.  $\theta_2$  der Hal...Hal-Kontakte in einem Streudiagramm kann festgestellt werden, ob eine Bevorzugung eines Kontakttyps vorliegt. Die auf den Diagonalen befindlichen Kontakte kennzeichnen den Typ I und sind verstärkt bei den Cl...Cl-Wechselwirkungen anzutreffen. In allen drei Diagrammen liegen erhöhte Kontaktdichten im Bereich  $\theta_{1,2} \approx 90^\circ$  sowie  $\theta_{1,2} \approx 160^\circ$  vor, die dem Typ II zuzuordnen sind.

Abbildung 4-9: Streudiagramme  $\theta_1$  vs.  $\theta_2$  der Hal...Hal-Kontakte

Die Auftragung der Kontaktdistanzen  $d$  gegen die Winkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  in Form eines Polarstreudiagramms erlaubt Aussagen über mögliche Korrelationen zwischen den geometrischen Parametern der Kontakttypen.

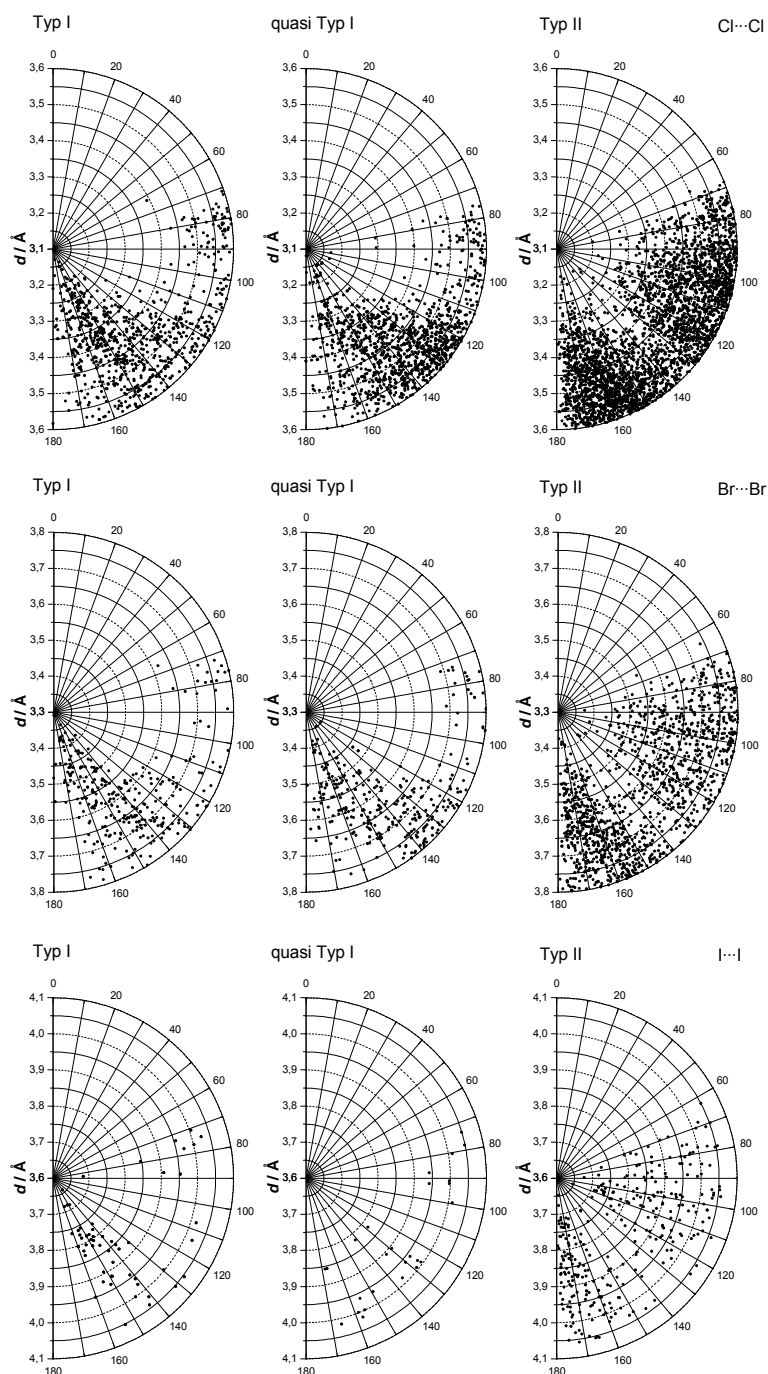


Abbildung 4-10: Polarstreudiagramme  $d$  vs.  $\theta_{1,2}$  der Hal...Hal-Kontakte.

Wie Abbildung 4-10 andeutet, ist der Typ II bei den Cl...Cl-Kontakten am häufigsten vertreten. Auch bei den Br...Br- und I...I-Kontakten wird der Typ II bevorzugt. Generell gilt, dass die Population dieser Kontaktgeometrie zu kürzeren Distanzen abnimmt. Der Typ I der Hal...Hal-Kontakte tritt verstärkt in den Sektoren zwischen 140° bis 160° auf. Im Vergleich zu Typ II sind im Typ I Kontakte mit noch deutlich geringeren Distanzen realisiert. Ähnlich wie Typ I verhält sich der quasi Typ I. Diese Kontakte sind vermehrt in den Sektoren von 120° bis 160° festzustellen.

Die Ergebnisse der durchgeführten CSD-Studie lassen erkennen, dass trotz der großen Ähnlichkeit der Hal...Hal-Kontakte signifikante Unterschiede zwischen den intermolekularen Kontakten der Halogenatome auftreten.

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Hal...Hal-Kontakte.

Kontakte	Verbindungen	$\Sigma$ Kontakte	Typ I		quasi Typ I		Typ II	
Cl...Cl	6347	3001	821	(27%)	608	(20%)	1572	(53%)
Br...Br	3674	1067	299	(28%)	159	(15%)	609	(57%)
I...I	750	222	58	(26%)	13	(6%)	151	(68%)

Das zahlreiche Auftreten der quasi Typ I Kontakte (20 %) für Cl...Cl und die geringere Präsenz (6 %) für I...I ist dabei nicht als geometrisches Artefakt zu bewerten. Es lässt vielmehr darauf schließen, dass für I...I-Kontakte Polarisierungseffekte wichtig sind, die zu einem vermehrten Auftreten speziell der Typ II Kontakte führen, während andere Effekte wie Anisotropie<sup>[46]</sup> entscheidend für Cl...Cl-Kontakte sind, so dass auch quasi Typ I Kontakte entstehen können. Der quasi Typ I Kontakt stellt eine Art Übergangskontakt zwischen Typ I und Typ II dar, der dazu führt, dass eine kontinuierliche Winkelverteilung für Cl...Cl- und Br...Br-Kontakte vorliegt.

Tabelle 4-1 zeigt, dass nicht nur quasi Typ I Kontakte von  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  zu  $\text{I}\cdots\text{I}$  abnehmen, sondern auch den umgekehrten Trend für den Typ II. Der prozentuale Anteil der Typ I Kontakte liegt hingegen relativ konstant vor.

Die Tendenz der  $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte unterschiedliche Kontaktgeometrien zu bevorzugen, verstärkt erneut die Vermutung, dass Polarisierungseffekte von Chlor zu Iod einen zunehmenden Einfluß auf die intermolekularen  $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte ausüben. Diese führen zu dem verstärkten Auftreten des Typs II der  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Kontakte und sind folglich das Resultat der Atompolarisation von Iod und nicht das der Anisotropie oder von anderen Faktoren.<sup>[40]</sup> Quadrupol-Kernresonanz Experimente bestätigen, dass ein zum Teil kovalenter Bindungscharakter in intermolekularen  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Kontakten vorliegt<sup>[47]</sup>, der für  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte ausgeschlossen wird.<sup>[48]</sup>

Der duale Charakter von  $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$ -Wechselwirkungen wird demzufolge durch die Anisotropie der Chloratome und durch die Polarisation der Iodatome hervorgerufen. Da Bromatome von beiden Faktoren beeinflusst werden, nehmen die  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Wechselwirkungen eine Brückenfunktion ein, aber weisen aufgrund der vergleichbaren Polarisierbarkeit von Brom und Iod eher eine größere Ähnlichkeit mit den  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen auf.<sup>[40]</sup>

### 4.2.2 Halogenatom Wechselwirkungen zu C–H-Gruppen

Die Wasserstoffbrücke stellt ein sehr breit gefächertes Phänomen dar, da ihre Dissoziationsenergien mehr als zwei Größenordnungen ( $0,2 - 40 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) überstreichen.<sup>[49]</sup> Innerhalb dieses Bereiches ist die Natur der Wechselwirkung nicht konstant, sondern beinhaltet kovalente, elektrostatische und dispersive Beiträge mit veränderlichen relativen Gewichtungen. Zusätzlich wird die Komplexität einer Wasserstoffbrücke durch die Übergangsbereiche zwischen den verschiedenen Wechselwirkungen erhöht. Daher sind keine klaren Abgrenzungen zu den unterschiedlichen Effekten wie der kovalenten Bindung, der rein ionischen, sowie der Kation- $\pi$ - als auch *van der Waals*-Wechselwirkung möglich.

In einer Wasserstoffbrücke  $X-H\cdots A$  wird die  $X-H$ -Gruppe als Donor und A als Acceptor<sup>†</sup> bezeichnet.

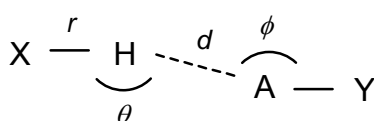


Abbildung 4-11: Verwendete Definitionen der geometrischen Parameter einer Wasserstoffbrücke.

Eine konventionelle Wasserstoffbrücke beinhaltet die Wechselwirkung von einem Donor mit einem Acceptor. Wegen der großen Reichweite der Wasserstoffbrücke kann ein Donor auch mit mehr als mit einem Acceptor interagieren. Wasserstoffbrücken mit mehr als drei Acceptoren sind prinzipiell möglich, benötigen aber eine sehr hohe lokale Dichte der Acceptoren und sind daher selten.

---

<sup>†</sup> Donor und Acceptor fungieren als Kurzbezeichnung für Protonendonor bzw. Protonenacceptor.

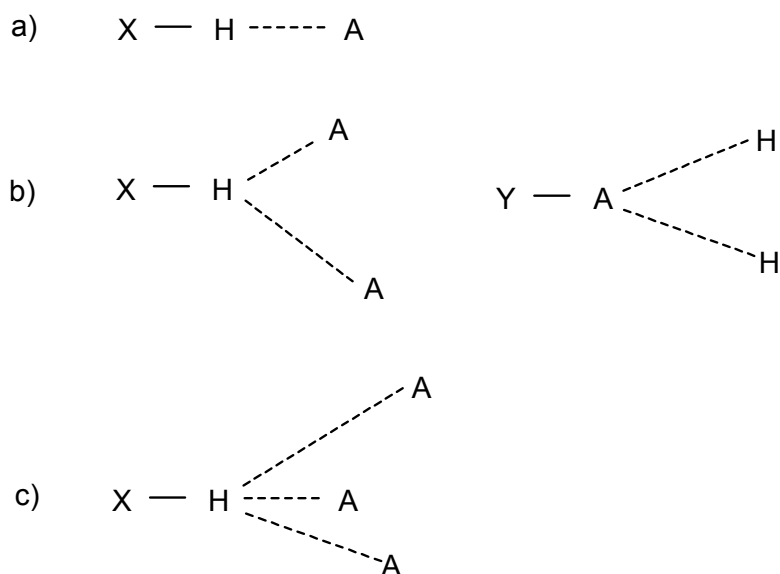


Abbildung 4-12: Verschiedene Typen von Wasserstoffbrücken. a) Wasserstoffbrücke mit einem Acceptor. b) Gegabelte Wasserstoffbrücken (links: *bifurcated donor*, rechts: *bifurcated acceptor*); wenn sich die beiden  $H \cdots A$ -Distanzen deutlich unterscheiden, wird der kürzere Kontakt Hauptkomponente und der längere Nebenkompente der gegabelten Brücke genannt. c) Zweifach gegabelte Wasserstoffbrücke.

Da die Natur von Wasserstoffbrücken sehr komplex und dabei chemisch äußerst variable ist, wird die Definition des Begriffs in der Literatur kontrovers diskutiert<sup>‡</sup>.<sup>[50]</sup> Basierend auf der Begriffsbestimmung von *Pimentel* und *McClellan*<sup>[51]</sup> schlägt *Steiner*<sup>[52]</sup> vor den Terminus zu modifizieren, so dass die Definition der Wasserstoffbrücke ein hohes Maß an Flexibilität bei gleichzeitiger Allgemeingültigkeit gewährleistet:

*Eine  $X-H \cdots A$ -Wechselwirkung wird „Wasserstoffbrücke“ genannt, wenn sie*

- 1. eine lokale Bindung darstellt und wenn*
- 2.  $X-H$  als Protonendonator gegenüber  $A$  agiert.*

<sup>‡</sup> Die Definition sollte neben den stärksten und schwächsten auch intra- wie intermolekulare Brücken berücksichtigen.

Die zweite Forderung steht mit den Säure–Base Eigenschaften von X–H und A in Beziehung und hat zur Folge, dass eine Wasserstoffbrücke im Prinzip als beginnende Protonentransferreaktion von X–H zu A aufgefasst werden kann. Daher werden unter anderem reine *van der Waals*-Wechselwirkungen ausgeschlossen.

Das so genannte „*van der Waals*-Grenzwert-Kriterium“ sollte laut *Jeffrey* und *Saenger*<sup>[53]</sup> zur Identifizierung von Wasserstoffbrücken in Kristallstrukturen nicht mehr verwendet werden, da es als zu restriktiv gilt. Diese Definition erfordert, dass die H $\cdots$ A-Distanz wesentlich kürzer ist als die Summe der *van der Waals*-Radien von H und A<sup>†</sup>. Ein notwendiges Kriterium für eine Wasserstoffbrücke als solche ist hingegen eine positive Richtungspräferenz, das heißt, dass weitgehend gestreckte  $\theta$ -Winkel bevorzugt sein müssen. Die Vorzugsrichtung stellt eine Konsequenz von Punkt 2 der hier vorgestellten Definition der Wasserstoffbrücke dar.<sup>[54]</sup>

*Steiner* weist darauf hin, dass in einem Satz von Wasserstoffbrücken zwischen chemisch gleichen Gruppen die kürzesten nicht gleichzeitig die stärksten sind. In einem solchen Satz von Wasserstoffbrücken sind hingegen die stärksten jene, die der idealen Geometrie (Winkel) am nächsten kommen.

Da die Bindungsstärken von Wasserstoffbrücken ein breites Kontinuum einnehmen, wird von *Jeffrey* eine Einteilung in verschiedene Kategorien vorgeschlagen.<sup>[49]</sup> Als moderat werden Wasserstoffbrücken bezeichnet, wenn sie denen zwischen Wassermolekülen oder in Kohlenhydraten ähnlich sind und Dissoziationsenergien von 4 - 15 kcal mol<sup>-1</sup> aufweisen. Wasserstoffbrücken mit Energien ober- und unterhalb dieses Bereichs werden als stark bzw. schwach charakterisiert. Einige allgemeine Eigenschaften dieser Kategorien werden in Tabelle 4-2 aufgeführt.

---

<sup>†</sup> Wenn Abstandskriterien verwendet werden, sollten die X–H $\cdots$ A-Wechselwirkungen mit H $\cdots$ A-Distanzen bis zu 3,2 Å als potentielle Wasserstoffbrücken berücksichtigt werden.<sup>[49]</sup>

Tabelle 4-2: Starke, moderate und schwache Wasserstoffbrücken gemäß der Klassifizierung nach Jeffrey.<sup>[49]</sup>

Parameter	starke H-Brücke	moderate H-Brücke	schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	vorwiegend elektrostatisch	elektrostatisch / dispersiv
$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	> 2,2
Streckung von X–H / $\text{\AA}$	0,08 - 0,25	0,02 - 0,08	< 0,02
$d(\text{X–H})$ vs. $d(\text{H}\cdots\text{A})$	$\text{X–H} \approx \text{H}\cdots\text{A}$	$\text{X–H} < \text{H}\cdots\text{A}$	$\text{X–H} \ll \text{H}\cdots\text{A}$
$d(\text{X}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$	2,2 - 2,5	2,5 - 3,2	> 3,2
Richtungspräferenz	stark	moderat	schwach
$\theta(\text{X–H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	170 - 180	> 130	> 90
$DH^\circ / \text{kcal mol}^{-1}$	15 - 40	4 - 15	< 4
rel. IR-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{XH}} / \text{cm}^{-1}$	25 %	10 - 25 %	< 10 %
$^1\text{H-NMR-Verschiebung}$ / ppm	14 - 22	< 14	

Systeme mit C–H-Gruppen als Donoren wurden bisher von allen schwachen Wasserstoffbrücken am intensivsten analysiert. Zu Beginn der Untersuchungen wurden diese H-Brücken als nichtkonventionell angesehen, werden jedoch gegenwärtig in den meisten Gebieten der Strukturchemie und –biologie als recht ‚gewöhnlich‘ diskutiert<sup>†</sup>.<sup>[52]</sup> Die Dissoziationsenergien  $DH^\circ$

<sup>†</sup> In Abwesenheit von stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen üben schwache Wasserstoffbrücken einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Packungsmuster von Kristallstrukturen aus.<sup>[55,56]</sup>



von schwachen Wasserstoffbrücken liegen im Bereich von 0,4 - 4 kcal mol<sup>-1</sup>. Am unteren Ende der Skala gehen C-H...X-Wasserstoffbrücken in *van der Waals*-Wechselwirkungen über. In diesem energetischen Bereich mit Dissoziationsenergien  $\approx 0,25$  kcal mol<sup>-1</sup> befinden sich C-H...Cl-C-Kontakte. *Desiraju* führt eine weitere Klassifizierung ein und bezeichnet sie als sehr schwache Wasserstoffbrücken.<sup>[50]</sup>

Im Gegensatz zu kohlenstoffgebundenen Chloratomen besitzen metallgebundene gute Acceptorfähigkeiten. Die größere Polarität der M-Cl-Bindung im Vergleich zur C-Cl-Bindung führt zu einem stärkeren elektrostatischen Beitrag für X-H...Cl-M als im Fall von X-H...Cl-C.<sup>[57]</sup> CSD-Studien belegen, dass X-H...Cl-Kontakte in gleicher Weise wie X-H...Cl-M-Kontakte zu den schwachen Wasserstoffbrücken zu zählen sind.<sup>[58]</sup>

Die Variation von Donor und/oder Acceptor sowie auch der chemischen Umgebung bewirkt einen kontinuierlichen Übergang der intermolekularen Wechselwirkungen einer Wasserstoffbrücke. Beim Wechsel von elektrostatischer- zur *van der Waals*-Wechselwirkung werden in der Anordnung  $X^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots A^{\delta-}$  die Polaritäten von X-H oder A durch geeignete Variation von X oder A verringert. Folglich wird der elektrostatische Beitrag der Wechselwirkung reduziert, während der *van der Waals*-Anteil weniger betroffen ist. Das relative Gewicht des *van der Waals*-Beitrags steigt daher, und die Winkелеigenschaft ändert sich von gerichtet nach isotrop<sup>†</sup>. Die Polaritäten von  $X^{\delta-}-H^{\delta+}$  und  $A^{\delta-}$  können kontinuierlich bis auf Null verringert werden. Daher gibt es einen entsprechend kontinuierlichen Übergang zwischen der reinen Wasserstoffbrücke und der reinen *van der Waals*-Wechselwirkung.

C-H...Hal-C-Kontakte zeichnen sich bei konstanter Polarität des Donors durch zunehmende Polarität der Halogenatome und damit verbundene

---

<sup>†</sup> Das Hauptstrukturmerkmal, in dem sich die Wasserstoffbrücke von der *van der Waals*-Wechselwirkung unterscheidet, ist ihre Richtungspräferenz die Bevorzugung der Linearität.

Abnahme der Elektronegativität des Acceptors aus. Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen:

1. Dürfen C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte als Wasserstoffbrücken, wenn auch als sehr schwache, bezeichnet werden? Oder basieren C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte auf *van der Waals*-Wechselwirkungen?
2. Ist innerhalb der C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte von Chlor über Brom zu Iod ein Übergang zwischen elektrostatischen und *van der Waals*-Wechselwirkungen erkennbar?

In der Literatur sind unterschiedliche Antworten zu finden. Mit Hilfe einer CSD-Studie belegt *Brammer et al.*, dass C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte (Hal = Chlor, Brom und Iod) als schwache Wasserstoffbrücken aufgefasst werden können, da sie die Tendenz aufweisen, bei kürzeren Distanzen  $d$  größere Winkel  $\theta$  (näher an  $180^\circ$ ) zu besitzen.<sup>[58]</sup> Durch Untersuchungen an C–H $\cdots$ Cl–C-Kontakten zeigt *Nangia* hingegen, dass C–H $\cdots$ Cl–C-Wechselwirkungen isotroper Natur sind und damit auf *van der Waals*-Kräften basieren.<sup>[59]</sup>

Um abschätzen zu können, ob die in den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane auftretenden C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte<sup>†</sup> sich wie Wasserstoffbrücken verhalten oder auf *van der Waals*-Wechselwirkungen beruhen, werden die folgenden Untersuchungen durchgeführt<sup>‡</sup>.

Um die relativen Acceptorfähigkeiten der Halogenatome direkt vergleichen zu können werden die H $\cdots$ Hal-Distanzen durch die Distanzfunktion  $(R_{\text{HHal}})^3 = d(\text{H}\cdots\text{Hal}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{Hal}})$  normiert.<sup>[60]</sup> Die drei Histogramme zeigen, dass die Anzahl der Kontakte, deren Distanzen kleiner sind als die Summen der *van der Waals*-Radien der beteiligten Atome, von Chlor über Brom zu Iod

---

<sup>†</sup> Folgendes Distanzkriterium wird verwendet:  $\sum(r(\text{H}) + r(\text{Hal})) + 10\%$ ,<sup>[59]</sup> die C–H-Bindungslängen werden auf den Standardwert von 1,083 Å normiert.

<sup>‡</sup> Die Analyse der C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte erhebt nicht den Anspruch, die aufgeworfenen Fragen generell bzw. grundsätzlich zu beantworten. Für eine statistische Auswertung ist die Anzahl der in den  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen auftretenden Kontakte zu gering.

abnehmen. Weiterhin ist zu beobachten, dass mit zunehmendem Abstand die Population der C–H $\cdots$ Cl-Kontakte stufenartig abnimmt, hingegen weisen die Kontakte der Iodanalogen im Intervall von 1,10 - 1,12 ihren Maximalwert auf. Die C–H $\cdots$ Br-Kontakte lassen eine uneinheitliche Verteilung mit Maxima zwischen 1,02, 1,06 und 1,08 - 1,10 erkennen. Derartige Histogramme sind charakteristisch für schwache Wasserstoffbrücken, da mit steigender Distanz die Verteilungen nicht auf Null fallen, sondern in das Kontinuum der Zufallskontakte übergehen.<sup>[61]</sup> Die dabei auftretenden Maxima wie das bereits erwähnte Maximum der Iod-Wasserstoffkontakte sind auf die Nebenkompenten von gegabelten Wasserstoffbrücken zurückzuführen.

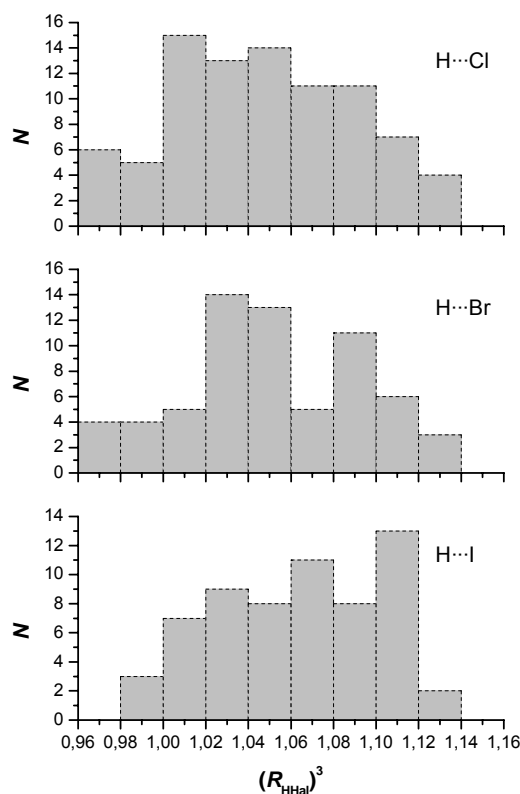


Abbildung 4-13: Normierte Distanzverteilungsdigramme der C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte in  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen.

Um die unterschiedlichen Atomvolumina der Halogenatome zu berücksichtigen, wird der C–H···Hal-Winkel durch  $1 - \cos(180^\circ - \theta)^\dagger$  räumlich normiert.<sup>[60]</sup> Abbildung 4-14 zeigt, dass im Histogramm der C–H···Cl-Kontakte die Population mit abnehmenden  $\theta$ -Winkel stufenförmig abfällt. Die Verteilung der C–H···I-Kontakte ist hingegen relativ gleichmäßig, während die der C–H···Br-Kontakte uneinheitlich ausfällt.

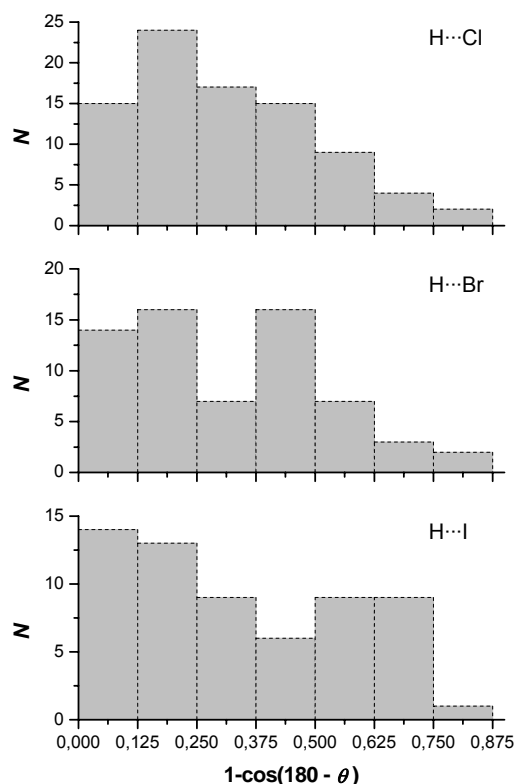


Abbildung 4-14: Normierte Winkelverteilungsdiagramme der C–H···Hal–C-Kontakte in  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen.

Um die Bevorzugung bestimmter C–H···Hal-Winkel beurteilen zu können, wird eine „Kegelkorrektur“ durchgeführt.<sup>[52]</sup> Durch die Wichtung mit  $1 / \sin \theta$

<sup>†</sup> Zur Orientierung:  $\theta = 180^\circ \equiv 1 - \cos(180^\circ - \theta) = 0$ ,  $\theta = 120^\circ \equiv 1 - \cos(180^\circ - \theta) = 0,500$   
 $\theta = 97,18^\circ \equiv 1 - \cos(180^\circ - \theta) = 0,875$

werden Häufigkeiten  $N$  pro Raumwinkeleinheiten erhalten<sup>†</sup>.<sup>[62]</sup> Die Richtungspräferenz der gebildeten Kontakte fällt von C–H $\cdots$ Cl nach C–H $\cdots$ Br ab und ist in C–H $\cdots$ I über einen weiten Winkelbereich isotrop (Abbildung 4-15).

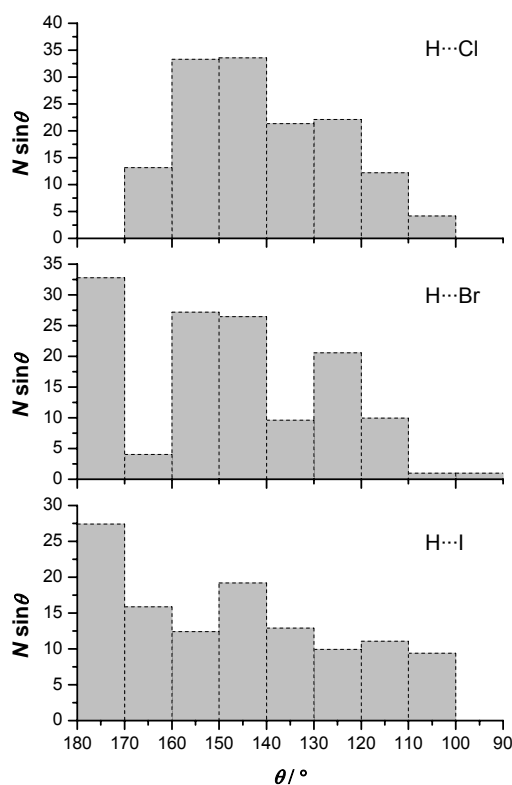


Abbildung 4-15: Kegelkorrigierte Winkelverteilungsdigramme der C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte in  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen.

Durch die unterschiedlichen Auftragungsmodi der Verteilungsdiagramme in Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15 wird ein stufenförmiger Abfall der Häufigkeit der C–H $\cdots$ Cl-Kontakte bei zunehmendem Winkel bestätigt. Diese Richtungspräferenz gilt als experimenteller Nachweis von schwachen Wasserstoffbrücken.<sup>[52]</sup> Im Gegensatz zu den C–H $\cdots$ Cl-Kontakten weisen die C–H $\cdots$ I-Kontakte in den betreffenden Histogrammen eine nahezu isotrope

<sup>†</sup> Die resultierenden gewichteten Häufigkeiten haben ihr Maximum bei gestreckten Winkeln.

Verteilung über den gesamten Winkelbereich auf, ein Charakteristikum von *van der Waals*-Kontakten.<sup>[63]</sup> Die C–H $\cdots$ Br-Kontakte zeichnen sich in beiden Histogrammen insgesamt durch eine inhomogene Verteilung, sowohl mit stufenförmigem Abfall der Häufigkeiten, als auch relativ hoher Population bei nahezu gestreckten Winkeln, aus. Aus den Verteilungsdiagrammen<sup>†</sup> geht hervor, dass in  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen die C–H $\cdots$ Br-Kontakte, ähnlich wie die Br $\cdots$ Br-Kontakte bei den Hal $\cdots$ Hal-Wechselwirkungen, als Brückenfunktion zwischen den Chlor- und Iodwasserstoffkontakten fungieren.

Die in der Tabelle 4-3 aufgeführten gemittelten Geometrien der C–H $\cdots$ Cl-Kontakte entsprechen den von *Nangia* publizierten Werten für  $\bar{d} = 3,050 \text{ \AA}$  und  $\bar{\theta} = 133,93^\circ$ .<sup>[59]</sup> Einen Hinweis auf Signifikanz im Rahmen der Diskussion der Wasserstoffkontakte zu Brom und Iod der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane liefern vergleichbare Resultate von *Brammer et al.*<sup>[58]</sup>

Die gemittelten C–H $\cdots$ Hal-Winkel liegen für die drei Acceptoren bei etwa  $135^\circ$ . Unter Berücksichtigung dieses Kriteriums wären die C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte nach *Jeffreys* (vgl. Tabelle 4-2) Klassifizierung als moderate Wasserstoffbrücken anzusehen. Die  $(R_{\text{HHal}})^3$ -Distanzen jedoch lassen erkennen, dass die gemittelten C–H $\cdots$ Hal-Abstände von Chlor über Brom zu Iod länger werden. Bei stringenter Anwendung des *cut offs* von  $3,2 \text{ \AA}$  dürften dagegen die C–H $\cdots$ Br- und C–H $\cdots$ I-Kontakte<sup>♀</sup> nicht mehr als potentielle Wasserstoffbrücken berücksichtigt werden (vgl. Fußnote Seite 40).

---

<sup>†</sup> Diese Feststellung ist angebracht, da eine vergleichbare Anzahl an C–H $\cdots$ Br- und C–H $\cdots$ I-Kontakten (vgl. Tabelle 4-3) vorliegt.

<sup>‡</sup> Die CSD-Studie stammt aus dem Jahr 2001 und umfasst 1395 C–H $\cdots$ Cl-Kontakte.

<sup>♀</sup> Bei strikter Anwendung des Distanzkriteriums von  $3,2 \text{ \AA}$  wären in den  $\alpha,\omega$ -Diiodalkanen drei C–H $\cdots$ I-Kontakte vorhanden.

Tabelle 4-3: Gemittelte Geometrien der C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte in  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen.

Acceptor	$N$	$d(\text{H}\cdots\text{Hal}) / \text{\AA}$	$\theta(\text{C}–\text{H}\cdots\text{Hal}) / ^\circ$	$(R_{\text{HHal}})^3$	$1 - \cos(180^\circ - \text{C}–\text{H}\cdots\text{Hal})$
Cl–C	86	3,089	135,73	1,047	0,308
Br–C	65	3,207	136,21	1,052	0,313
I–C	61	3,381	134,44	1,063	0,343

 $N$  = Summe aller Kontakte einer Reihe

Wasserstoffbrücken sind auch von der Acceptorseite gerichtet. Bei starken Wasserstoffbrücken entspricht die Orientierung am Acceptor der Geometrie des kovalenten Punktes einer hypothetischen Protonentransferreaktion. Für moderate und schwache Wasserstoffbrücken ist die Richtungspräferenz viel geringer ausgeprägt, fällt aber immer noch mit der Orientierung der freien Elektronenpaare zusammen. *Brammer* berichtet von einer deutlich ausgeprägten Richtungspräferenz des  $\phi$ -Acceptorwinkels der C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte.<sup>[58]</sup> Die Maxima der Kontakte in den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane liegen im Bereich von  $\phi = 70^\circ - 110^\circ$ , während lineare H $\cdots$ Hal–C-Geometrien nicht auftreten (Abbildung 4-16).

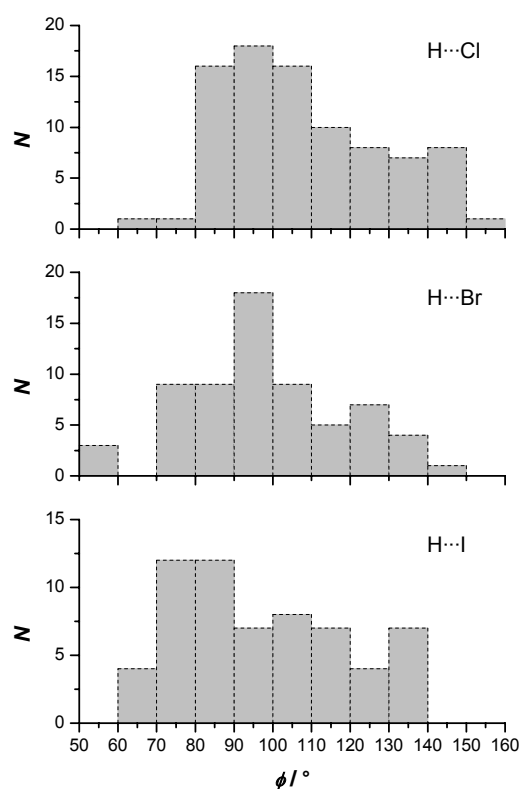


Abbildung 4-16: Verteilungsdiagramme des Acceptorwinkels  $\phi$  der C-H...Hal-C-Kontakte in  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen

Die Winkelbevorzugung liegt in der unterschiedlichen Basizität der freien Elektronenpaare begründet. Das Wasserstoffatom zieht eine nahezu orthogonale Orientierung zur Hal-C-Bindung vor, da das freie  $p$ -artige Elektronenpaar im Vergleich zu dem  $sp$ -artigen Elektronenpaar basischer ist (Abbildung 4-17).

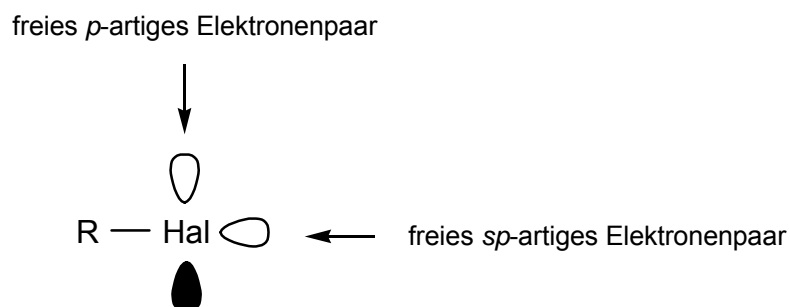


Abbildung 4-17: Die freien Elektronenpaare von gebundenen Halogenatomen.



Die gemittelten Winkel betragen für  $\bar{\phi}$  ( $\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{C}$ ) =  $107,82^\circ$ ,  $\bar{\phi}$  ( $\text{H}\cdots\text{Br}-\text{C}$ ) =  $98,74^\circ$  und  $\bar{\phi}$  ( $\text{H}\cdots\text{I}-\text{C}$ ) =  $97,26^\circ$ . Die Verkleinerung der  $\bar{\phi}$ -Winkel von Chlor-, über Brom- zu Iod-Wasserstoffkontakten geht mit der Abnahme ihrer Hybridisierung einher, da die Energiedifferenzen zwischen den  $s$ - und  $p$ -Orbitalen mit steigender Ordnungszahl zunimmt.

Die Vergleichbarkeit der  $\text{H}\cdots\text{Hal}-\text{C}$ -Acceptorwinkelverteilungen zu den korrespondierenden  $\text{H}\cdots\text{Hal}-\text{M}$ -Winkeln deuten an, dass ein analoges Acceptorverhalten der Halogenatome vorliegt (Abbildung 4-18).<sup>[63]</sup>

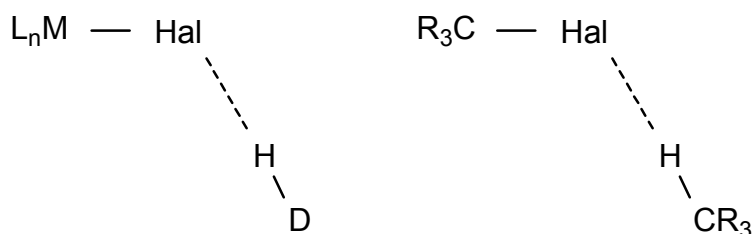


Abbildung 4-18: Korrespondierende Geometrien der  $\text{H}\cdots\text{Hal}-\text{M}$ - und  $\text{H}\cdots\text{Hal}-\text{C}$ -Kontakte.

Berechnungen von elektrostatischen Potentialen der Halogenatome in den unterschiedlichen Umgebungen verstärken diese Vermutung.<sup>[58]</sup>

Die Distanzen  $d$  von Wasserstoffbrücken im Festkörper sind sehr variabel. Sogar bei gegebenen Donor-Acceptor-Kombinationen streuen Abstände und Winkel über weite Bereiche, wie an einem normierten  $d$ - $\theta$ -Streudiagramm Abbildung 4-19 gezeigt wird. Da die Streuung nicht durch chemische Variation der Moleküle verursacht wird, sind ausschließlich Kristallpackungseffekte, die auf jede einzelne Wasserstoffbrücke in verschiedener Weise wirken<sup>†</sup>, für die Verteilung der Kontakte verantwortlich.

<sup>†</sup> Eine ausführliche Diskussion der  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Hal}-\text{C}$ -Kontakte im Zusammenhang mit den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane ist den folgenden Kapiteln zu finden.

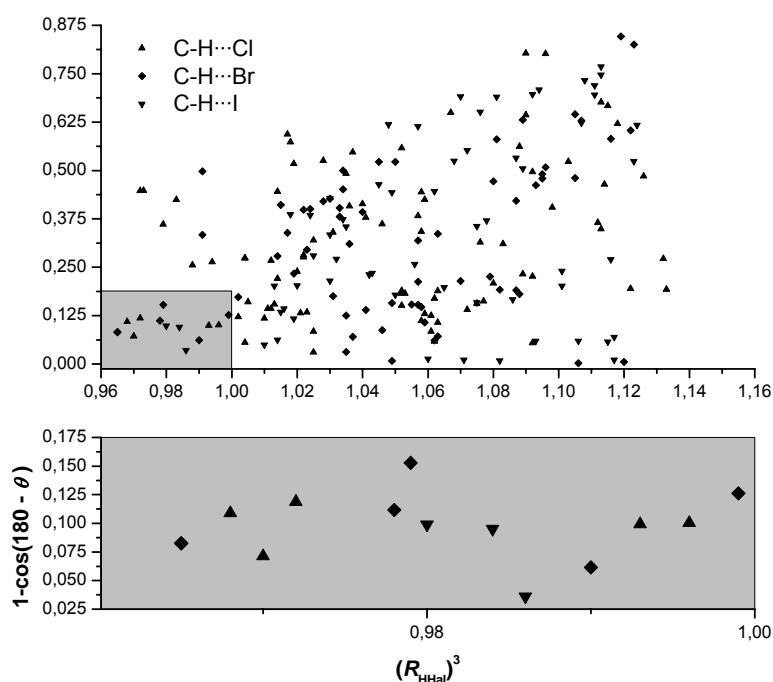


Abbildung 4-19: Normiertes  $\alpha$ - $\theta$ -Streudiagramm der C-H...Hal-C-Kontakte in  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen (vgl. Tabelle 1-3).

In einem Streudiagramm kann eine Wasserstoffbrücke, die einen signifikanten elektrostatischen Beitrag beinhaltet, an der inversen Distanz-Winkel-Korrelation erkannt werden.<sup>[63]</sup> Dies entspricht der Vergrößerung des in grau gekennzeichneten Bereichs des Diagramms in Abbildung 4-19. Im Fall der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane sind die C-H...Cl-Kontakte bei kurzen Distanzen und nahezu gestreckten Winkeln am stärksten vertreten; es folgen die C-H...Br- und C-H...I-Kontakte. Im angrenzenden Bereich sind die Nebenkompenten von gegabelten Wasserstoffbrücken mit größeren Distanzen und stärker gewinkeltem  $\theta$  vertreten. Bei sehr großen Abständen liegt das Gebiet mit beliebiger Streuung. In diesem Bereich werden C-H-Gruppen und Halogenatomacceptoren repräsentiert, zwischen denen keine direkte Wasserstoffbrücke besteht.

Unter Berücksichtigung, dass bei der Assoziation von einem schwachen Donor mit einem schwachen Acceptor, hier am Beispiel der C-H...Hal-C-Kontakte in  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen, das Limit der Wasser-

stoffbrücke erreicht wird, lässt die Analyse folgende allgemeine Schlussfolgerungen und damit die Beantwortung der Eingangs gestellten Fragen zu:

Die  $d$ -Histogramme zeigen, dass die Verteilungen der C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte mit zunehmender Distanz, im Gegensatz zu starken Wasserstoffbrücken, nicht auf Null fallen, sondern direkt in Zufallskontakte übergehen. Diese Verteilungen sind für schwache bzw. sehr schwache Wasserstoffbrücken charakteristisch. Allerdings ist bei der Diskussion von Abstandseigenschaften zu berücksichtigen, dass im Allgemeinen für Kombinationen verschiedener Donoren und Acceptoren die Beiträge, die das Potential der Wechselwirkung wiedergeben, unterschiedliche relative Gewichte besitzen. Es kann nicht global festgestellt werden, dass der Kontakt an sich von einem der unterschiedlichen Terme dominiert wird. Da der *van der Waals*-Anteil immer signifikant vorliegt, kann bei den schwächsten Arten einer Wasserstoffbrücke, wie den C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakten, die Dispersion ebensoviel wie die Elektrostatik zur Gesamtenergie beitragen. Daher ist auch ersichtlich, dass keine experimentell oder theoretisch abgeleiteten Kriterien vorliegen, die anhand einer definierten Distanz den Wechsel von einer Wasserstoffbrücke zu einem *van der Waals*-Kontakt beschreiben.<sup>[61]</sup> Durch den kontinuierlichen Übergang zwischen einer Wasserstoffbrücke und einem *van der Waals*-Kontakt sollten daher stets Winkeleigenschaften einer potentiellen Wasserstoffbrücke höher bewertet werden, als Abstandsverteilungen.

Die  $\theta$ -Histogramme der C–H $\cdots$ Cl-Kontakte unterscheiden sich deutlich von denen der C–H $\cdots$ I-Kontakte. Erstere zeigen typische Charakteristika von Wasserstoffbrücken, die sich durch hohe Population von Kontakten bei großen Winkeln mit stufenförmigem Abfall der Häufigkeiten äußern. Die über einen weiten Bereich gleichmäßige Verteilung der H $\cdots$ I–C-Donorwinkel aus Abbildung 4-15 entspricht der Verteilung von C–H $\cdots$ H–C-Kontakten in einem kegelkorrigiertem  $\theta$ -Histogramm.<sup>[63]</sup> Die meisten C–H $\cdots$ I-Kontakte scheinen aufgrund ihrer isotropen Verteilung auf *van der Waals*-Wechselwirkungen zu beruhen. Die Elektronegativität von Brom liegt zwischen der von Chlor und

Iod. Die mittlere Position zwischen den betrachteten Halogenen spiegelt sich auch in den Winkelverteilungsdiagrammen der C–H $\cdots$ Br-Kontakte wieder.

Die  $\phi$ -Histogramme bestätigen, dass die C–H $\cdots$ Cl-Kontakte auch von der Acceptorseite die stärkste Richtungspräferenz aufweisen. Die C–H $\cdots$ I-Kontakte beinhalten dagegen eine breitere Verteilung des  $\phi$ -Winkels. Daraus lässt sich schließen, dass in diesem Fall eine relativ geringere Neigung vorliegt Wasserstoffbrücken auszubilden. Die Brückenfunktion der C–H $\cdots$ Br-Kontakte innerhalb der betrachteten C–H $\cdots$ Hal-Kontakte lässt sich erwartungsgemäß auch an den Verteilungsdiagrammen des  $\phi$ -Acceptorwinkels erkennen. Die C–H $\cdots$ Br-Kontakte weisen eine gleichmäßigere Population als die C–H $\cdots$ Cl-Kontakte auf. Im Vergleich zu den C–H $\cdots$ I-Kontakten zeigen die C–H $\cdots$ Br-Kontakte ein Maximum im Intervall von 90° - 100°.

Speziell die C–H $\cdots$ Hal-Kontakte innerhalb des markierten Bereichs in Abbildung 4-19 entsprechen den Anforderungen der Definition einer Wasserstoffbrücke. Diese schwachen Wasserstoffbrücken dominieren nicht den molekularen Erkennungsprozess; trotzdem übernehmen sie eine wichtige Funktion, da sie beeinflussend oder komplementär zu stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen fungieren können, wie die Analyse der Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane in Kapitel 4.5 zeigen wird.

## 4.3 Die Serie der $\alpha,\omega$ -Dichloralkane

### 4.3.1 Strukturdaten und Packungsanalysen

In Tabelle 4-4 werden die Zelldaten der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane ab einer Kohlenstoffanzahl von  $n(\text{C}) = \text{fünf}$  dargestellt. Die Homologen kristallisieren mit Ausnahme des 1,5-Dichlorpentans (vgl. Kapitel 4.5.1) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$ , wobei die Elementarzelle der geradzahligen Vertreter zwei und die der ungeradzahligen vier Moleküle beinhaltet<sup>†</sup>.

Tabelle 4-4: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane.

$n(\text{C})$	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
5	$P\bar{1}$	5,206	7,794	9,109	80,75	81,32	77,40	2
6	$P2_1/n$	5,410	5,212	14,012	90,00	93,46	90,00	2
7	$P2_1/n$	9,485	5,434	19,400	90,00	114,24	90,00	4
8	$P2_1/n$	5,416	5,208	17,515	90,00	99,09	90,00	2
9	$P2_1/n$	9,483	5,469	22,229	90,00	104,32	90,00	4
10	$P2_1/n$	5,422	5,209	21,048	90,00	102,42	90,00	2

Diese Regelmäßigkeit der Kristallstrukturen der jeweils geraden als auch ungeraden Packungen ermöglicht eine Untersuchung der Festkörperstrukturen im Hinblick auf die im Kapitel 4.1 diskutierte Korrelation zwischen

<sup>†</sup> Die kürzeren Vertreter weisen im Gegensatz zu den längeren Homologen uneinheitliche Zellmetriken auf. Eine Diskussion der Kristallstrukturen von **1** bis **4** im Vergleich zu den entsprechenden Vertretern der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane ist im Kapitel 4.7 zu finden.

den Schmelzpunkten und den röntgenographisch bestimmten Dichten der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane.

Die Endgruppen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane bilden untereinander  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ - und  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte aus, während zwischen den Alkylketten hydrophobe Wechselwirkungen bestehen. Daher konzentriert sich die Analyse auf die relevanten Kontakte der Endgruppen sowie der hydrophoben Anteile, um die gegenseitigen Abhängigkeiten aufzuklären. Das gemeinsame strukturelle Kennzeichen, sowohl in den geraden als auch in den ungeraden  $n$ -Alkanen, ist ein stapelartiger Aufbau, in dem die Moleküle so angeordnet sind, dass die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Ketten ineinander greifen (Abbildung 4-20). Der Abstand zwischen solch dicht gepackten Methylengruppen beträgt typischerweise 4,7 Å.<sup>[27]</sup>

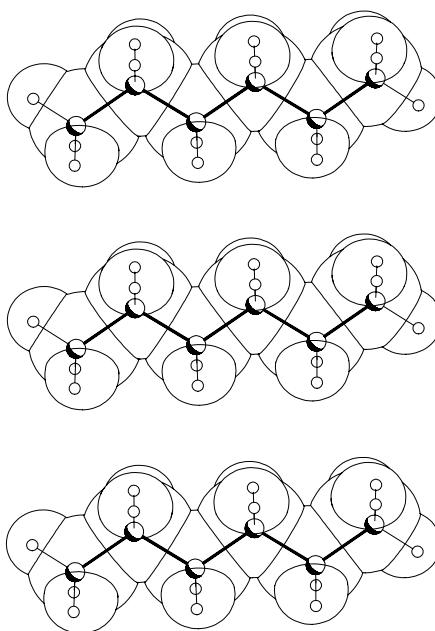


Abbildung 4-20: Stapelstruktur von  $n$ -Hexan, die das charakteristische Ineinandergreifen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $n$ -Alkanen zeigt.

Die  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane bilden Ebenen aus, in denen sich die charakteristische Stapelung der Moleküle wie in den Kristallpackungen der  $n$ -Alkane wieder findet (Abbildung 4-21). Allerdings unterscheiden sich die

Festkörperstrukturen der  $\alpha,\omega$ -dichlorierten Alkanderivate von ihrer Stammverbindung dahingehend, dass die in einem Stapel befindlichen Moleküle entlang ihrer Längsachse verschoben sind, so dass die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen in die von Cl $\cdots$ Cl $\cdots$ Cl-Motiven gebildeten supramolekularen Lücken hineinragen. Durch die Verschiebung greifen außerdem Chloratome in den von drei Methylengruppen gebildeten Zwischenraum hinein, was insgesamt zu einer dichten Packung führt, in der die Kohlenwasserstoffketten eine Distanz innerhalb der Ebene von 4,7 Å wie bei den *n*-Alkanen aufweisen. Die eingezeichneten Pfeile verdeutlichen das Ineinandergreifen der Moleküle durch die Verschiebung innerhalb ihrer Stapel in den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel des 1,6-Dichlorhexans **6** sowie des 1,7-Dichlorheptans **7**.

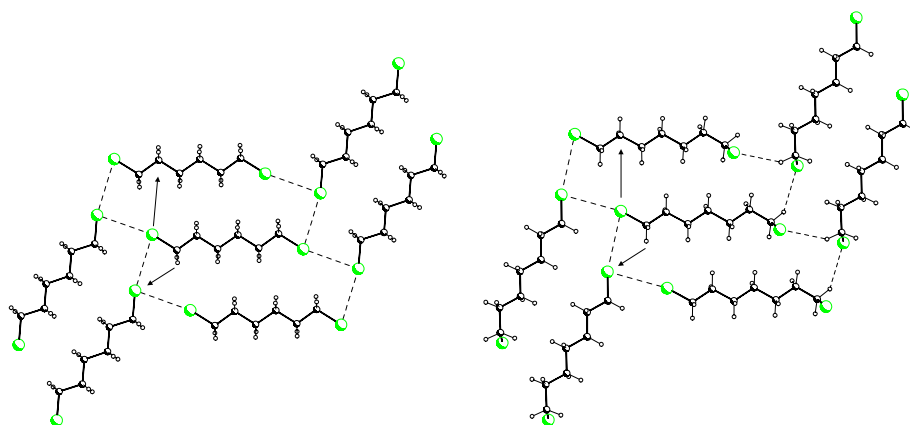


Abbildung 4-21: Stapelstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel von **6** und **7**. Bemerkenswert ist die isostrukturelle Anordnung der Moleküle in ihren Ebenen. Links: Blickrichtung senkrecht zur (10 $\bar{3}$ )-Ebene; rechts: Blickrichtung senkrecht zur (202)-Ebene.

Das Wechselspiel zwischen den hydrophoben Wechselwirkungen und denen der Endgruppen äußert sich in der Anordnung der angrenzenden Molekülstapel. Ausgehend von dem mittleren Stapel verlaufen die benachbarten nicht wie bei den *n*-Alkanen parallel dazu angeordnet, sondern abgewinkelt. Die Packungen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane werden diesbezüglich maßgeblich durch die intermolekularen Wechselwirkungen ihrer terminalen Gruppen bestimmt. Die Kontakte der Endgruppen stehen dabei im Zusammenhang mit

ihrer Konformation. Die beiden endständigen Chloratome der Moleküle in den Kristallstrukturen der geradzahigen Homologen weisen *trans*-Konformation auf, während die terminalen Chloratome der Ketten in den ungeradzahigen Packungen nur an einer Seite diese Konformation realisiert haben. Das zweite Chloratom ist hingegen um  $65^\circ$  aus der Ebene seiner Kohlenstoffatome herausgedreht und nimmt damit die *gauche*-Konformation ein. In den Kristallstrukturen der geraden Homologen können die in der *all-trans*-Konformation vorliegenden Chloratome Cl $\cdots$ Cl-Kontakte Kontakte des Typs II ausbilden. In den Packungen der ungeraden Vertreter ist nur eine der Endgruppen dazu in Lage, hingegen ist das zweite, *gauche* ständige Chloratom über C–H $\cdots$ Cl-Kontakte verknüpft.

In Abbildung 4-22 wird die Anordnung der Moleküle aus benachbarten Ebenen als Projektion dargestellt und zeigt, dass die relative Position der Methylengruppen in den geraden wie auch ungeraden Kristallstrukturen übereinstimmt.

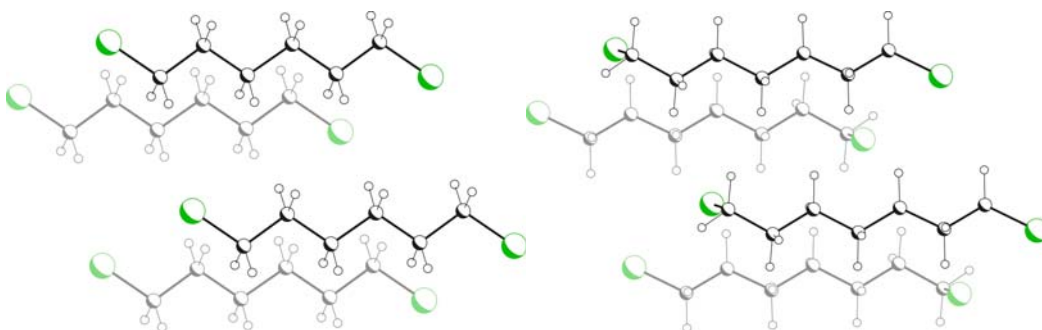


Abbildung 4-22: Anordnung von benachbarten Molekülebenen in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel von **6** und **7**. Links: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; rechts: Blickrichtung senkrecht zur  $(202)$ -Ebene.

Die Rotation der gezeigten Packungsausschnitte um  $90^\circ$  entlang der Blickrichtung verdeutlicht noch einmal die Anordnung der Schichten (Abbildung 4-23). Die Orientierung zweier benachbarter Molekülebenen in den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane ist wiederum vergleichbar. Allerdings sind die Moleküle der ungeradzahigen Homologen im Gegensatz



zu den senkrecht ausgerichteten Molekülen der geradzahigen Vertreter unter einem Winkel von  $36^\circ$  aus der Vertikalen geneigt. Diese Verdrehung der Kohlenwasserstoffketten im Bezug auf ihre Stapelebene ist für Kristallstrukturen von homologen Reihen nicht ungewöhnlich. Wie im Fall der  $\alpha,\omega$ -Alkandiamine verdrehen sich die Moleküle der ungeraden Vertreter in den Kristallpackungen, um die hydrophoben Wechselwirkungen benachbarter Ketten innerhalb der Stapel zu optimieren (vgl. Abbildung 4-20).<sup>[29]</sup>

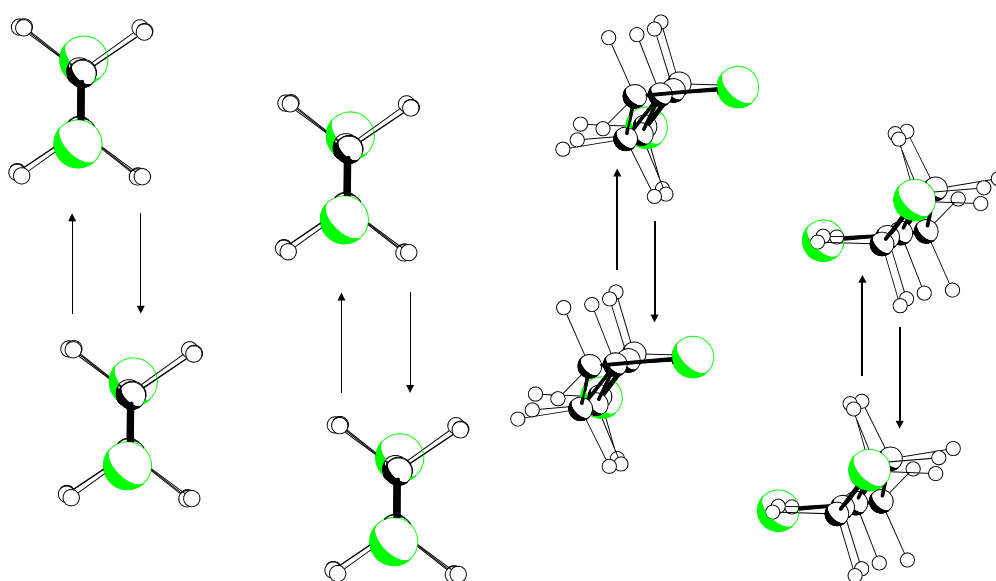


Abbildung 4-23: Anordnung der Moleküle innerhalb der Stapelstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel von **6** (links) und **7** (rechts). Die eingezeichneten Pfeile verdeutlichen die jeweilige Stapelung der Moleküle innerhalb einer Schicht durch das vergleichbare Ineinandergreifen der Methylengruppen. Links: Blickrichtung parallel zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; rechts: Blickrichtung parallel zur  $(202)$ -Ebene.

Die folgenden Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **6** und **7** zeigen, dass sich ihre aus  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakten bestehenden Netzwerke deutlich unterscheiden<sup>†</sup>. In den Projektionen der Kristallstrukturen der geradzahigen

<sup>†</sup> Sämtliche in Abbildung 4-24 dargestellten  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte erfüllen die Bedingungen der in Kapitel 4.2.2 diskutierten Distanz- und Winkelkriterien.

Vertreter sind die Ketten ausschließlich über C–H $\cdots$ Cl-Kontakte unter Beteiligung der  $\alpha$ -Wasserstoffatome assoziiert, hingegen erfolgt die Vernetzung des aliphatischen Gerüsts durch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffatome in den Packungen der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane. Darüber hinaus veranschaulicht Abbildung 4-24, dass sich die C–H $\cdots$ Cl-Kontakte in den Kristallstrukturen der geraden und ungeraden Homologen durch die Konformation ihrer Acceptoratome unterscheiden.

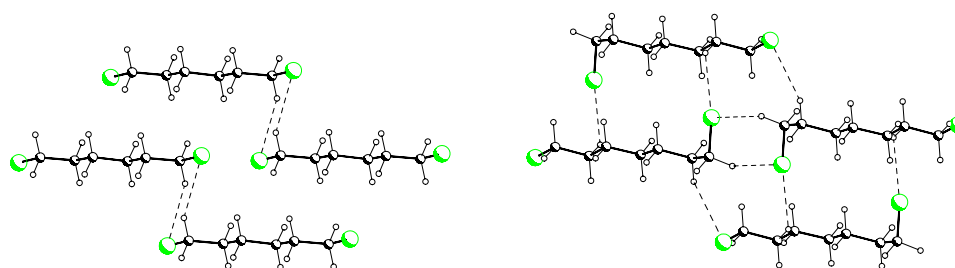


Abbildung 4-24: Durch die jeweilige Drehung um 90° entlang der Längsachse der Moleküle, der in Abbildung 4-21 dargestellten  $(10\bar{3})$ - und  $(404)$ -Ebenen, wird in der resultierenden Projektion die Orientierung der Molekülschichten zueinander erhalten. Die Packungsausschnitte am Beispiel von **6** (links) und **7** (rechts) repräsentieren neben der vergleichbaren Anordnung der Ebenen die in den Festkörpern der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane auftretenden charakteristischen C–H $\cdots$ Cl-Kontakte.

Die Kontakte zwischen den  $\alpha$ -Wasserstoffatomen und den in *gauche*-Konformation befindlichen Chloratomen entsprechen der in Abbildung 4-21 dargestellten kettenförmigen C–H $\cdots$ Cl-Verknüpfung zwischen zwei benachbarten Molekülstapeln innerhalb einer Ebene. Die in Bezug auf das Kohlenstoffgerüst verdrehten Halogenatome sind an einem weiteren Kontakt beteiligt, d.h. sie weisen eine gegabelte Acceptorfunktionalität<sup>†</sup> auf. Der zweite Kontakt verläuft senkrecht zu einem  $\beta$ -Wasserstoffatom eines

<sup>†</sup> Die Kontakte können aufgrund ihrer unterschiedlichen Distanzen mit  $d = 2,871 \text{ \AA}$  ( $\theta = 123,53^\circ$ ) im Vergleich zu  $d = 2,916 \text{ \AA}$  ( $\theta = 138,11^\circ$ ) auch als Haupt- bzw. Nebenkomponente einer C–H $\cdots$ Cl-Wasserstoffbrücke betrachtet werden (vgl. dazu Kapitel 4.2.2).

benachbarten Moleküls und verknüpft damit in den Packungen der ungeradzahigen Homologen die angrenzenden Schichten miteinander. Im Vergleich zu dem in den Kristallstrukturen der geradzahigen Vertreter auftretendem C-H $\cdots$ Cl-Motiv stellen diese Kontakte *zusätzliche* Verknüpfungen des Kohlenwasserstoffgerüsts dar. Wie in den Kristallpackungen der geraden Homologen gehen ebenfalls von den in *trans*-Konformation auftretenden Chloratomen der ungeradzahigen Moleküle C-H $\cdots$ Cl-Kontakte aus, die zwei Ebenen miteinander assoziieren. Abbildung 4-25 zeigt, dass sich diese Kontakte in den Festkörperstrukturen der geradzahigen Vertreter kettenförmig fortsetzen<sup>†</sup>.

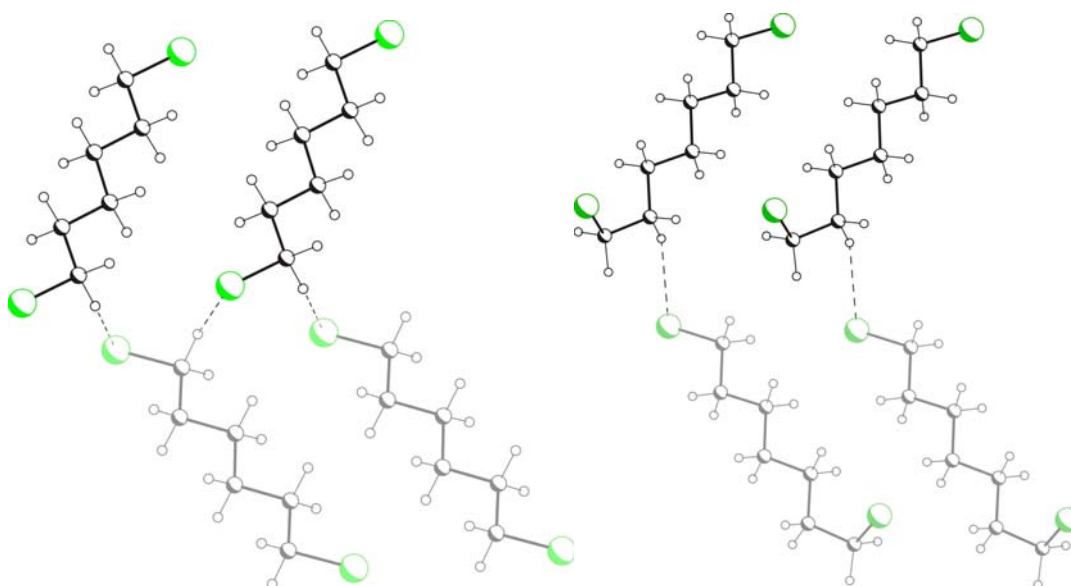


Abbildung 4-25: Zum Vergleich der C-H $\cdots$ Cl-Motive zwischen den Molekülebenen in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel von **6** (links) und **7** (rechts).

Der Abstand vom Halogenatom zu dem in  $\alpha$ -Position befindlichen Wasserstoffatom beträgt in der Kristallstruktur von **6**  $d = 2,866 \text{ \AA}$  mit einem

---

<sup>†</sup> Die Kettenbildung der C-H $\cdots$ Cl-Kontakte *zwischen* den Ebenen der geradzahigen Homologen ist vergleichbar mit der ebenfalls kettenförmigen Verknüpfung durch die C-H $\cdots$ Cl-Kontakte zwischen zwei Molekülstapeln *in* den Ebenen der ungeradkettigen Vertreter (vgl. dazu Abbildung 4-21).

Winkel von  $\theta = 151,80^\circ$ . Die Vernetzung der angrenzenden Molekülschichten in den Packungen der ungeradzahigen Vertreter am Beispiel von **7** erfolgt durch C–H $\cdots$ Cl-Kontakte mit vergleichbaren Distanzen und Winkeln ( $d = 2,929 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 154,20^\circ$ ). Allerdings liegt hier keine Kettenbildung vor. Die isoliert auftretenden Kontakte beinhalten gleichfalls *trans* ständige Chloratome, die in diesem Fall nicht an  $\alpha$ - sondern  $\beta$ -Wasserstoffatome gebunden sind. Den Zusammenhang zwischen der vergleichbaren Anordnung des Kohlenwasserstoffgerüsts und den unterschiedlichen Verknüpfungsmustern zwischen den Molekülebenen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane verdeutlicht folgende Abbildung. Dazu wird eine der terminalen CH<sub>2</sub>Cl-Gruppen in den ungeradzahigen Molekülen hypothetisch durch ein Chloratom ersetzt. Die resultierenden geradkettigen Moleküle sind C<sub>i</sub>-symmetrisch und weisen eine all-*trans*-Konformation auf. Die  $\beta$ -Methylengruppe des realen Moleküls rückt dabei an die  $\alpha$ -Position.

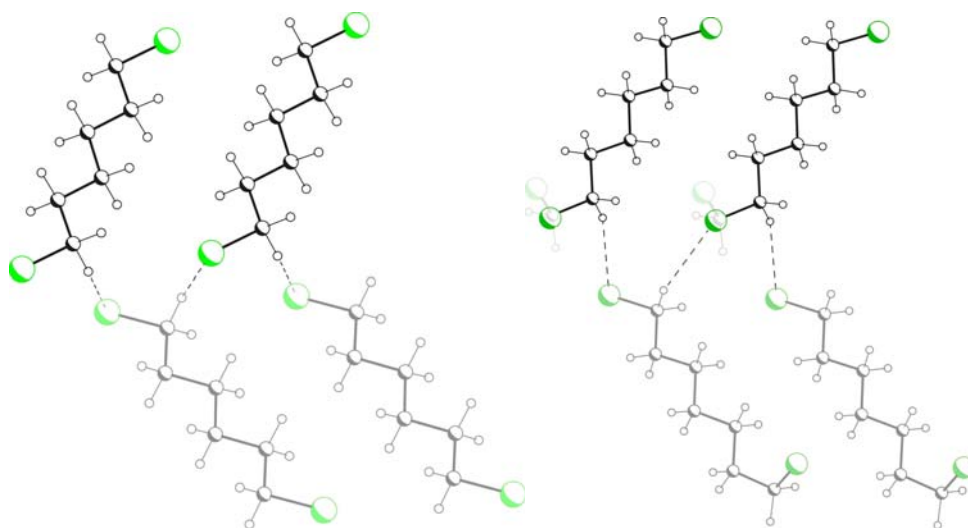


Abbildung 4-26: Grundsätzlich sind die Moleküle aus der Reihe der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane durch den Austausch einer CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe mit einem Chloratom ineinander überführbar. Darüber hinaus wird durch die hypothetische Substitution am Beispiel des  $\alpha,\omega$ -Dichlorheptans (hier an zwei CH<sub>2</sub>Cl-Gruppen exemplarisch gezeigt) auch die Kristallpackung des  $\alpha,\omega$ -Dichlorhexans realisiert (vgl. dazu die Vernetzung der Molekülschichten durch C–H $\cdots$ Cl-Kontakte im realen Kristall von **6**).

Die auf der Substitution basierenden Konsequenzen für die Kristallpackungen der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane können direkt aus Abbildung 4-26 abgeleitet werden. Der Austausch ermöglicht, ausgehend von einer ungeradzahlig Kristallstruktur, die Transformation in eine geradzahlig und veranschaulicht dabei, dass die in den Packungen der ungeraden Homologen existierenden C–H $\cdots$ Cl-Kontakte prinzipiell mit einem Kontakt des in den Kristallstrukturen der geraden Vertreter auftretenden Verknüpfungsmusters übereinstimmen. Unter der Annahme, dass sich an der Position der CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe ein Chloratom befinden würde, könnte ein weiterer C–H $\cdots$ Cl-Kontakt infolge der isostrukturellen Umgebung entstehen; das kettenförmige Verknüpfungsmuster der geradkettigen Homologen wäre realisiert. Eine derartige Vernetzung erfordert in den realen Kristallpackungen der ungeradzahlig Homologen zusätzliche C–H $\cdots$ Cl-Kontakte zwischen den in *gauche*-Konformation befindlichen Halogenatomen und einem der  $\alpha$ -Wasserstoffatome der benachbarten Moleküle. Da die Geometrien dieser Kontakte außerhalb der charakteristischen Distanz- und Winkelkriterien liegen, wird ein Auftreten eines vergleichbaren Kettenmotivs zwischen den Molekülschichten wie in den Packungen der geradzahlig Vertreter nicht realisiert<sup>†</sup>.

Das komplexe Netzwerk der C–H $\cdots$ Cl-Kontakte in den Kristallstrukturen der ungeradzahlig Vertreter spiegelt sich auch in den 2D *fingerprint plots* wieder. Diese beruhen auf berechneten *Hirshfeld*-Oberflächen und repräsentieren in Form von zweidimensionalen Graphen die intermolekularen Kontakte eines Moleküls in seiner Kristallpackung.

---

<sup>†</sup> In der Kristallstruktur des  $\alpha,\omega$ -Dichlorheptans beispielsweise weisen die für den betreffenden Kontakt in Frage kommenden potentiellen C-H-Donoren der  $\alpha$ -Methylen-  
gruppen folgende Distanzen und Winkel mit  $d = 4,198 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 164,50^\circ$  sowie  
 $d = 5,493 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 71,34^\circ$  auf.

Die molekularen *Hirshfeld*-Oberflächen werden konstruiert, indem der Raum in einem Kristall in Regionen unterteilt wird, in denen der Beitrag der summierten Elektronendichteverteilungen der sphärischen Atome  $a$  eines Moleküls der korrespondierenden Summierung der Elektronen des Kristalls überschreitet.

$$w(r) = \sum_{a \in \text{Molekül}} \rho_a(r) / \sum_{a \in \text{Kristall}} \rho_a(r) \quad (1)$$

Die Normierung der Oberflächen erfolgt dabei unter der Berücksichtigung des *Hirshfeld* Konzepts, d. h. das Verhältnis der Elektronendichte des Moleküls zu der des Kristalls wird auf  $w(r) = 0,5$  festgelegt.<sup>[64]</sup> Das Volumen des einzelnen Moleküls innerhalb der Kristallpackung nimmt jetzt den Raum in der Region von  $w(r) \geq 0,5$  ein.

*Hirshfeld*-Oberflächen setzen sich generell aus separaten Punkten zusammen, die durch die Distanzen  $d_i$  und  $d_e$  charakterisiert werden. Diese beinhalten die relevanten Kontaktdistanzen der individuellen Moleküle zu ihren Nachbarn und werden wie folgt definiert:

$d_i$  Abstand von der Oberfläche zum nächsten Atom *innerhalb* der Oberfläche

$d_e$  Abstand von der Oberfläche zum nächsten Atom *außerhalb* der Oberfläche

Die Auftragung von  $d_i$  gegen  $d_e$  in den *fingerprint plots* ermöglicht die Darstellung der Oberflächenpunkte in Intervallen mit einer Breite von 0,01 Å. Die Quadrate repräsentieren in den 2D-Graphen diese diskreten Bereiche und sind farblich gekennzeichnet. Nach dem RGB-Farbkreis nimmt dabei die Anzahl der Oberflächenpunkte in den Intervallen von rot (sehr viele Punkte) über grün (moderate Anzahl an Oberflächenpunkten) nach blau (relativ wenig Punkte) ab.

Weitere Details der *Hirshfeld*-Oberflächen und den resultierenden *fingerprint plots* sowie deren Anwendung werden ausführlich in der Literatur beschrieben.<sup>[65-70]</sup>

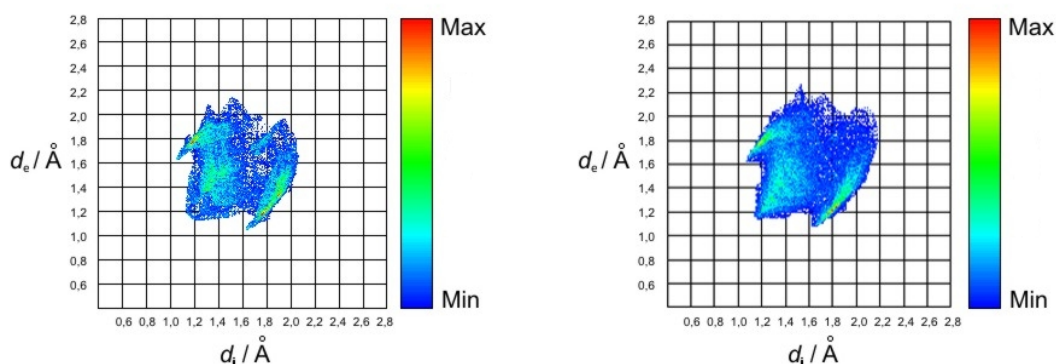


Abbildung 4-27: Graphische Darstellung der intermolekularen Kontakte in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane in Form von 2D *fingerprint plots* am Beispiel von **6** (links) und **7** (rechts). Das auffälligste Kennzeichen der Diagramme ist ihre generell auftretende Pseudosymmetrie entlang der Diagonalen ( $d_e = d_i$ ). Diese resultiert direkt aus dem *close packing* Prinzip der berechneten *Hirshfeld*-Oberflächen und gewährleistet, dass bei Berührung von zwei Oberflächen beide Punkte ( $d_i ; d_e$ ) und ( $d_e ; d_i$ ) im 2D-Graph erscheinen. Daher werden zum Beispiel für eine Wasserstoffbrücke bzw. –kontakt zwei scharfe Äste erkannt, wobei der untere mit dem Acceptor ( $d_i > d_e$ ) und der obere mit dem Donor ( $d_e > d_i$ ) korrespondiert.

Die C–H $\cdots$ Cl-Kontakte der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane lassen sich in den 2D-Graphen der Abbildung 4-27 durch die *van der Waals*-Radien der Aceptor- und Donoratome identifizieren. Anhand der korrespondierenden Distanzpaare  $d_i = 1,75 \text{ \AA}$ ;  $d_e = 1,20 \text{ \AA}$  sowie  $d_i = 1,20 \text{ \AA}$ ;  $d_e = 1,75 \text{ \AA}$  sind in beiden *fingerprint plots* zwei charakteristische Äste zu erkennen. Diese bestätigen durch ihr Auftreten die Signifikanz der C–H $\cdots$ Cl-Kontakte in den diskutierten Kristallpackungen.<sup>[68]</sup> Das komplexere C–H $\cdots$ Cl-Netzwerk in den ungeraden Kristallstrukturen wird dabei durch die relativ breiteren Äste wiedergegeben. Darüber hinaus unterscheiden sich die 2D-Graphen in den Regionen von 1,75 - 2,10  $\text{\AA}$  in ihrer farblichen Kennzeichnung. In den *fingerprint plots* liegen die betreffenden Bereiche auf den Diagonalen und entsprechen den Cl $\cdots$ Cl-Kontakten. Die türkisfarbene Farbcodierung im 2D-Graph von **7** verdeutlicht die unterschiedliche Quantität an Cl $\cdots$ Cl-Kontakten pro Molekül in den Kristallstrukturen der geraden bzw. ungeraden Homologen (vgl. Abbildung 4-21). In den beiden Diagrammen dominieren hellblau und grün markierte Bereiche ab  $d_i = d_e \approx 1,40 \text{ \AA}$  die *fingerprint plots* und dokumentieren damit die Verwandtschaft der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane zur ihrer Stammverbindung der *n*-Alkane. Diese charakteristischen Regionen repräsentieren wie bei den *n*-Alkanen die nahezu lineare C–H $\cdots$ H–C-Orientierung von benachbarten Molekülen.<sup>[68]</sup>

Die Analyse der Kristallstrukturen der gerad- und ungeradzahligen Homologen zeigt, dass sie isostrukturell in ihren gebildeten Molekülstapeln sind. Darüber hinaus ermöglicht die in den Packungen der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane auftretende *gauche*-Konformation der Chloratome eine im Vergleich zu den geraden Vertretern isomorphe Kristallpackung (vgl. Kapitel 4.5). Die Torsion der Halogenatome ist gleichzeitig auch für die größten Unterschiede im Hinblick auf die intermolekularen Wechselwirkungen der Endgruppen verantwortlich.

### 4.3.2 Diskussion der Schmelzpunktalternanz

Die alternierenden Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane können auf die relativen Unterschiede ihrer Festkörperdichten zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 4.1). Dies wird durch die Tatsache bestätigt, dass im Gegensatz zu den Reihen der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane die berechneten Leervolumina  $V_{\text{leer}}^{\dagger}$  und Packungskoeffizienten  $C_k^{*[8]}$  alternierende Trends aufweisen (Abbildung 4-28).

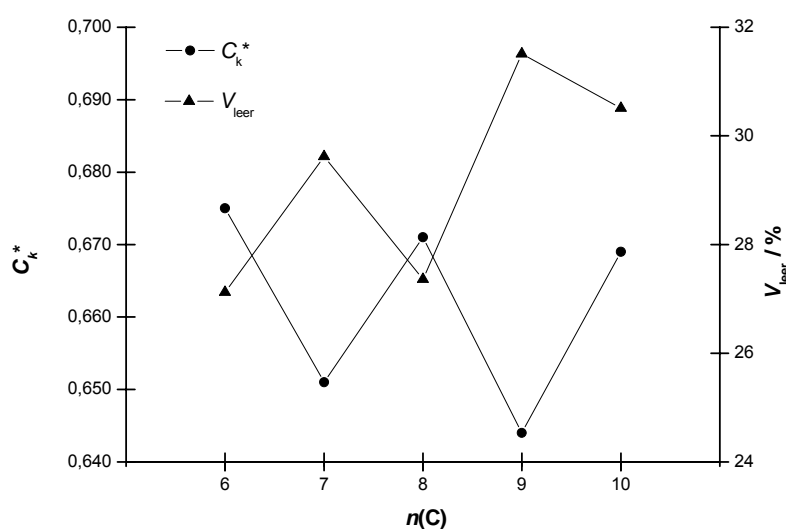


Abbildung 4-28: Verlauf der Leervolumina  $V_{\text{leer}}$  und Packungskoeffizienten  $C_k^*$  der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(C)$ . Die alternierenden Kurvenverläufe von  $V_{\text{leer}}$  und  $C_k^*$  bestätigen, dass die Kristallstrukturen der geraden Homologen kompakter bzw. effizienter gepackt sind als die der ungeraden. Die beiden Festkörpereigenschaften verhalten sich dabei gegenläufig.

<sup>†</sup> Innerhalb einer Elementarzelle umfasst das vakante Volumen den Raum, der nicht von Atomen eingenommen wird. Die Berechnungen dieser Zwischenraumvolumina wurden mit dem Modul *Geometry/Free Volume* des Programmpakets Cerius<sup>2</sup> V3.8 durchgeführt.<sup>[71]</sup> Zur Vergleichbarkeit wird  $V_{\text{leer}}$  pro Volumen der Elementarzelle angegeben.



Eine systematische Untersuchung unter diesem Aspekt erfordert die weitere Analyse der geradzahligen und ungeradzahligen Kristallpackungen, um ihren jeweiligen Einfluss auf die berechneten Dichten zu herauszufinden.

Die Adaption der dichter gepackten Kristallstrukturen der geraden Homologen durch die Vertreter der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane steht dabei im direkten Zusammenhang mit den alternierenden Dichten. Die identische Anordnung der Ketten in ihren Ebenen und die daraus folgende übereinstimmende Annäherung der Moleküle ist bereits an den mit 4,7 Å äquidistanten Abständen zwischen den Methylengruppen zu erkennen (vgl. Kapitel 4.3.1). Der vergleichbare Aufbau der Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane setzt sich in der relativen Orientierung der Molekülschichten zu einander fort. Die Berechnungen der Distanzen  $d_{(hkl)}$  zwischen den Schichten der indizierten Molekülebenen ermöglicht eine Abschätzung, wie kompakt sich die Ketten aus benachbarten Schichten zu einander anordnen (Abbildung 4-29)<sup>†</sup>.

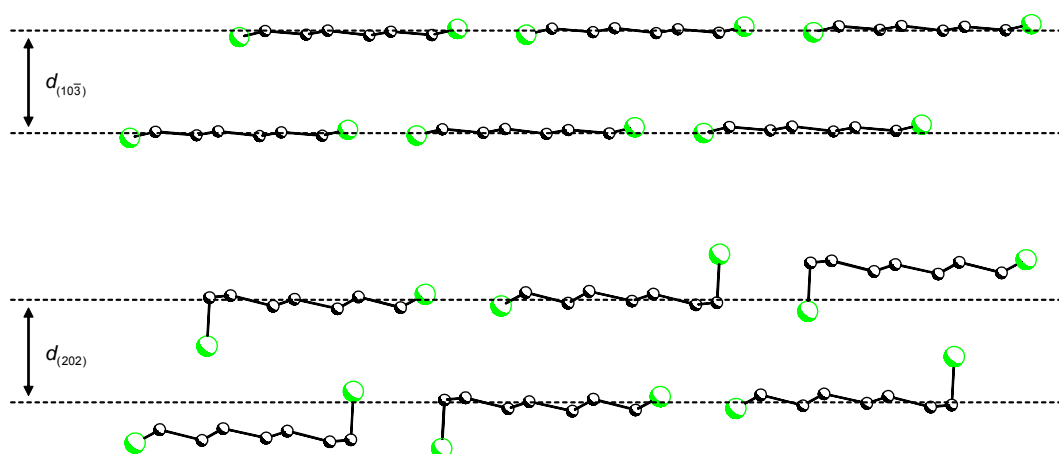


Abbildung 4-29: Bestimmung der Distanzen  $d_{(hkl)}$  zwischen den Molekülebenen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel von **6** und **7**. Die gestrichelten Linien symbolisieren die kristallographischen Ebenen in den Packungen der beiden Vertreter. Bemerkenswert ist, dass die Moleküle in den ungeraden Kristallpackungen in ihren Schichten einen treppenartigen Versatz aufweisen. Zur besseren Übersicht wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

<sup>†</sup> Die Berechnungsgrundlagen werden den *International Tables for X-Ray Crystallography* entnommen.<sup>[72]</sup>

Der alternierende Trend aus Abbildung 4-30 zeigt, dass *trotz* der isomorphen Anordnung der Moleküle in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane eine Aufweitung der Schichtabstände in den Festkörperstrukturen der ungeraden Homologen vorliegt.

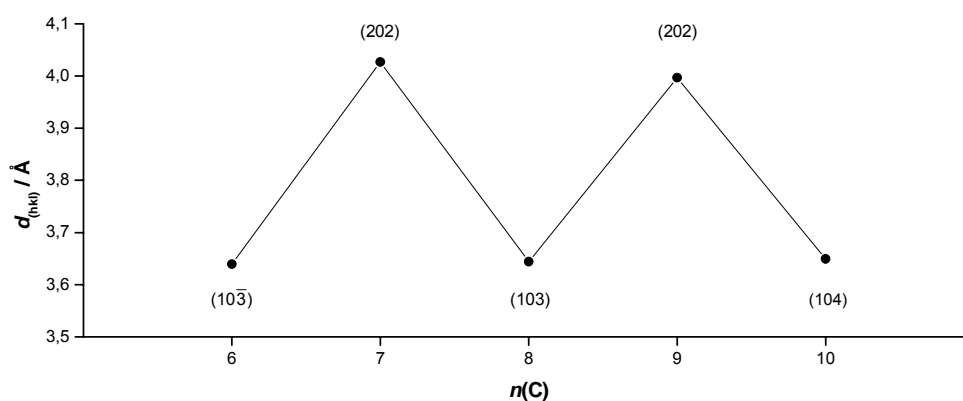


Abbildung 4-30: Verlauf der Distanzen  $d_{(hkl)}$  der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(\text{C})$ .

Die relativ längeren Distanzen sind auf die *gauche*-Konformation der Chloratome zurückzuführen. Wie Abbildung 4-29 verdeutlicht, liegen nicht alle ungeraden Moleküle in ihren Packungen auf den kristallographischen Ebenen. Die benachbarten Ketten sind innerhalb einer Schicht über  $2_1$ -Schraubenachsen miteinander verknüpft, wobei die verdrehten Halogenatome aus ihren Molekülebenen herausragen, so dass ein Versatz der Ketten entlang der C–Cl-Bindungsvektoren zwischen den gegenüberstehenden, *gauche* ständigen Chloratomen entsteht. Dieser Versatz ist offenbar nicht ausreichend, um einen optimalen Schichtabstand zu gewährleisten, was im Vergleich zu den Distanzen der geradkettigen Homologen die relativ längeren Abstände nach sich zieht.

Abbildung 4-31 zeigt noch einmal die Seitenansicht der Ketten in ihren Schichten (vgl. Abbildung 4-29). Die Moleküle, deren Endgruppen sich in der *trans*-Konformation befinden, nähern sich, wie nicht anders zu erwarten, in den geraden als auch ungeraden Kristallpackungen mit vergleichbaren

Abständen<sup>†</sup>. Die Torsionen der Halogenatome aus den von den Kohlenstoffketten aufgespannten Ebenen der ungeraden Moleküle haben allerdings zur Folge, dass zwischen zwei benachbarten Ketten Lücken entstehen. Diese Zwischenräume sind in den Kristallstrukturen der geraden Homologen, in denen die Moleküle eine *all-trans*-Konformation aufweisen, nicht zu finden.

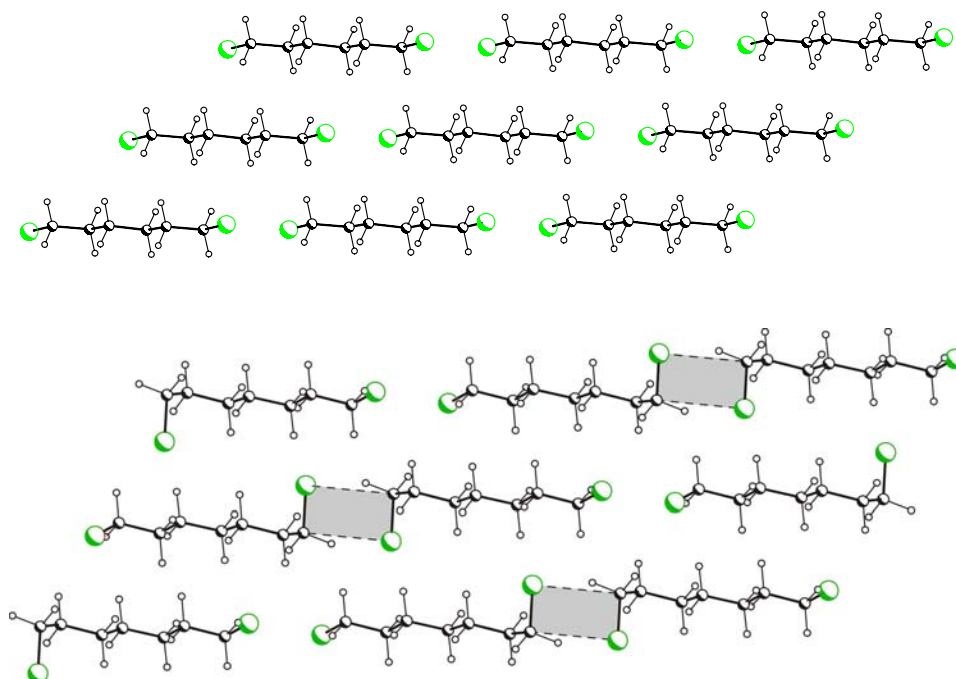


Abbildung 4-31: Orientierung der Molekülschichten der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel von **6** und **7**. Die grau gekennzeichneten Bereiche verdeutlichen die auftretenden Zwischenräume innerhalb der Ebenen in den Kristallstrukturen der ungeradzahligen Homologen im Vergleich zu den lückenlos angeordneten Molekülstapeln in den Schichten der geradzahligen Vertreter.

<sup>†</sup> Beispielsweise beträgt die Distanz der  $\alpha$ -Kohlenstoffatome in der Kristallpackung des 1,6-Dichlorhexans 5,077 Å und in der des 1,7-Dichlorheptans 5,138 Å.

Innerhalb einer Ebene setzen sich die Lücken entlang der terminalen Gruppen dreidimensional fort, so dass sich zwischen zwei benachbarten Molekülstapeln kanalartige Hohlräume bilden. Die gestrichelten Linien verdeutlichen in Abbildung 4-32 einen Ausschnitt dieser Hohlräume in den Kristallstrukturen der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel von **7**.

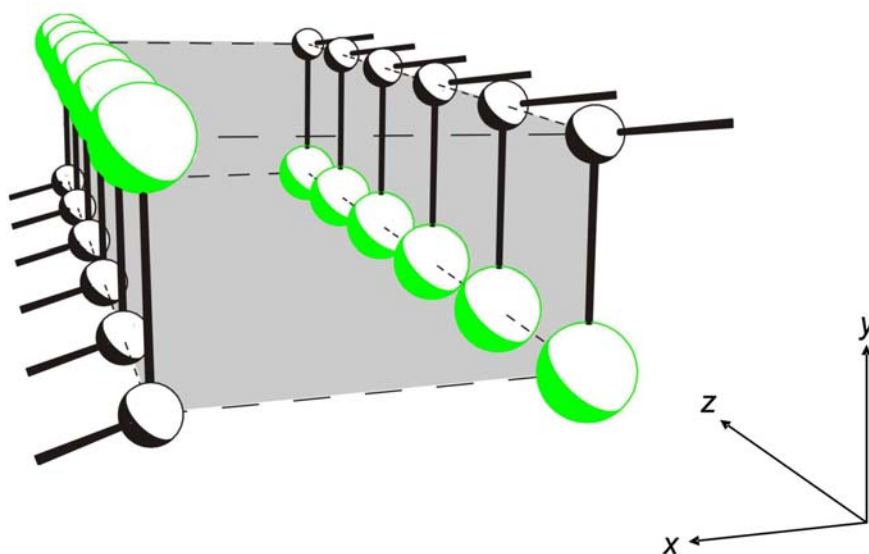


Abbildung 4-32: Um die Anschaulichkeit zu erhöhen, wird auf die Darstellung der Kohlenwasserstoffketten, mit Ausnahme der  $\alpha$ -Kohlenstoffatome, verzichtet. Das eingezeichnete Koordinatensystem repräsentiert nicht die kristallographischen Achsen. In der Projektion sind die angedeuteten Moleküle parallel zur x- und z-Achse orientiert, wobei die C–Cl-Bindungsvektoren entlang der y-Achse verlaufen.

Die Untersuchung der Kristallpackungen im Hinblick auf die vorliegende Schmelzpunktalternanz und den alternierenden Festkörperdichten der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane zeigt, dass die ungeradzahligen Homologen relativ längere Schichtabstände aufweisen. Die subtilen Unterschiede der Distanzen zwischen den Molekülebenen beeinflussen die Packungsdichte der Kristallstrukturen und tragen dazu bei, dass die ungeraden Vertreter weniger dicht gepackt vorliegen. Einen weiteren Einfluss auf die Dichte der ungeraden Packungen weisen allerdings die kanalartigen Hohlräume

zwischen den Molekülstapeln auf, denn diese stellen im Vergleich zu den Kristallstrukturen der geraden Vertreter *zusätzliche* Lücken dar. Die durch die Torsionen der Chloratome hervorgerufenen Packungseffekte führen daher *insgesamt* zu den relativ kleineren Festkörperdichten der ungeraden Homologen und folglich, wie im Kapitel 4.1 geschildert, zu den jeweils niedrigeren Schmelztemperaturen.

Die größte strukturelle Abweichung der isomorph kristallisierenden Homologen, die *gauche*-Konformation der Halogenatome, ist demzufolge für die Schmelzpunktalternanz dieser Reihe verantwortlich. Wie bei den *n*-Alkanen sind es im Fall der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane die Endgruppen, die den entscheidenden Einfluss auf die Festkörperdichten der Kristallstrukturen ausüben<sup>†</sup>.

Unter der Voraussetzung, dass die *all-trans*-Konformation die ideale Geometrie der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane ab einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen darstellt, wird die aufgebrachte Spannungsenergie der ungeraden Moleküle im Schmelzvorgang freigesetzt und führt wie bei den  $\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäuren (vgl. Kapitel 4.1) ebenfalls zu einer Senkung der Schmelztemperatur. Daher ist es vorstellbar, dass sich die in den ungeraden Molekülen gespeicherte Torsionsenergie unterstützend auf die vorliegende Alternanz der Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane auswirkt.

---

<sup>†</sup> Auf eine ursächliche Betrachtungsweise der Kristallpackung wird in Kapitel 4.5.1 eingegangen.

## 4.4 Die Serien der $\alpha,\omega$ -Dibromalkane und $\alpha,\omega$ -Diiodalkane

### 4.4.1 Strukturdaten und Packungsanalysen

Aus den kristallographischen Daten der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane ist zu entnehmen, dass die Festkörperstrukturen beider Reihen ab einer Kohlenstoffanzahl von fünf in ihren Raumgruppen alternieren<sup>†</sup>. Eine Ausnahme von dieser Regelmäßigkeit liegt im Fall des 1,9-Diiodnonans vor. Als einziger Vertreter beider Reihen kristallisiert dieser Ausreißer in der Raumgruppe  $C2/c$  (vgl. Kapitel 4.6.2).

Tabelle 4-5: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane.

$n(C)$	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
5	$I2$	6,561	4,628	12,638	90,00	95,31	90,00	2
6	$P2_1/n$	5,509	5,359	14,566	90,00	93,46	90,00	2
7	$I2$	8,995	4,654	11,665	90,00	100,55	90,00	2
8	$P2_1/n$	5,482	5,343	18,116	90,00	98,51	90,00	2
9	$I2$	11,368	4,653	11,490	90,00	109,60	90,00	2
10	$P2_1/n$	5,465	5,322	21,649	90,00	102,19	90,00	2

<sup>†</sup> Eine Diskussion der uneinheitlichen Kristallstrukturen von  $n(C) = 1-4$  der zu untersuchenden Reihen im Vergleich zu den entsprechenden Vertretern der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane ist im Kapitel 4.7 zu finden.

Tabelle 4-6: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane.

$n(C)$	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
5	$I2$	7,145	4,603	12,907	90,00	96,32	90,00	2
6	$P2_1/n$	7,646	4,578	13,390	90,00	90,47	90,00	2
7	$I2$	9,925	4,605	11,799	90,00	105,93	90,00	2
8	$P2_1/n$	5,022	5,638	19,959	90,00	94,84	90,00	2
9	$C2/c$	33,935	4,607	23,453	90,00	96,63	90,00	12
10	$P2_1/n$	4,966	5,598	24,008	90,00	102,19	90,00	2

Ab den Hexanderivaten<sup>†</sup> sind die Kristallpackungen der geraden Homologen aus den Reihen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane isostrukturell. Die Kristallstrukturen der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane unterscheiden sich hingegen von ihren entsprechenden Dibrom- und Diiodanaloga, die untereinander allerdings vergleichbare Festkörperstrukturen aufweisen<sup>‡</sup>.

Die Vertreter aus den Serien der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane kristallisieren ohne Ausnahme in der *all-trans* Konformation. Die resultierenden molekularen Symmetrien der geraden ( $C_i$ ) als auch ungeraden ( $C_2$ ) Homologen bleiben in ihren Kristallpackungen erhalten. Darüber hinaus liegen die Moleküle in den Festkörperstrukturen der

<sup>†</sup> Eine Ausnahme von der Isostrukturalität der geradkettigen  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane liegt im Fall des 1,6-Diiodhexans vor. Daher wird diese Kristallpackung speziell in Kapitel 4.6.1 diskutiert.

<sup>‡</sup> Eine Abweichung von der Isostrukturalität ist auch unter den ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkanen zu beobachten. Aus diesem Grund wird auf die Kristallstruktur des 1,9-Diiodnonans ausführlich in Kapitel 4.6.2 eingegangen.

ungeraden Homologen auf  $C_2$ -Achsen und nehmen damit spezielle Lagen in ihren Packungen ein. Um den Einfluß der Eigensymmetrie der Moleküle auf die Symmetrie ihrer Position im Kristall zu untersuchen, sind aus der Literatur zahlreiche Untersuchungen bekannt.<sup>[8;26;73]</sup> Auf Grundlage statistischer Analysen berichtete *Kitaigrodski* bereits in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts, dass in 92 % der bis zu diesem Zeitpunkt veröffentlichten Kristallstrukturen das molekulare Inversionszentrum erhalten bleibt. Moleküle, die eine zweizählige Achse besitzen, behalten diese in 43 % der Strukturen<sup>†</sup>. *Kitaigrodski* schließt daraus, dass der Erhalt des Inversionszentrums nicht mit einem Verlust an Packungsdichte verbunden ist. Weiterhin zeigt er durch die Analyse von Kristallstrukturen, in denen das Molekül auf einer zweizähligen Achse liegt, dass der Erhalt dieser Symmetrie im Kristall mit einer Senkung des Packungskoeffizienten um 0,02 - 0,03 einhergeht. Die Abnahme an Packungsdichte, die mit der Gitterenergie korreliert ist, wird in diesen Fällen durch die Erhöhung der Freiheitsgrade der Molekülschwingungen und damit durch die Entropie kompensiert, d.h. die Eigenschaft, die  $C_2$ -Symmetrie zu erhalten, wird vor allem durch den Beitrag der Entropie diktiert. Die Verknüpfung zwischen gegebener molekularer Symmetrie und der entsprechenden Raumgruppe äußert sich letztlich darin, dass zentrosymmetrische Moleküle unter Beibehaltung ihres Symmetrieelements prinzipiell die *dichtesten* Festkörperpackungen aufweisen und damit das Minimum an potentieller Molekülwechselwirkungsenergie beinhalten. Die  $C_2$ -symmetrischen Moleküle, deren zweizählige Achse im Kristall wiederzufinden sind, packen hingegen ausschließlich mit *maximaler* Dichte<sup>‡</sup>.<sup>[8]</sup>

Im Fall der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane sind die gerad- und ungeradzahligen Vertreter in ihren Kristallstrukturen vergleichbar dicht

---

<sup>†</sup> Diese Ergebnisse wurden durch eine Redetermination von *Dunitz* aus dem Jahr 1994 bestätigt.<sup>[74]</sup>

<sup>‡</sup> Die dichtesten Kristallpackungen stellen grundsätzlich die absolut kompaktesten Packungen dar, wohingegen Kristallstrukturen mit maximaler Dichte ebenfalls die dichteste Bauweise erreichen können, aber *nicht* müssen.



gepackt (vgl. Abbildung 4-2), was sich auch in geringfügigen Abweichungen der Packungskoeffizienten äußert<sup>†</sup>. Diese verdeutlichen neben den berechneten Dichten, dass es den ungeraden Homologen nahezu gelungen ist eine ebenso dichteste Kristallpackung wie die der geradzahligen Vertreter zu realisieren.

Abbildung 4-33 zeigt die realisierten Stapelstrukturen der regelmäßig kristallisierenden  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane.

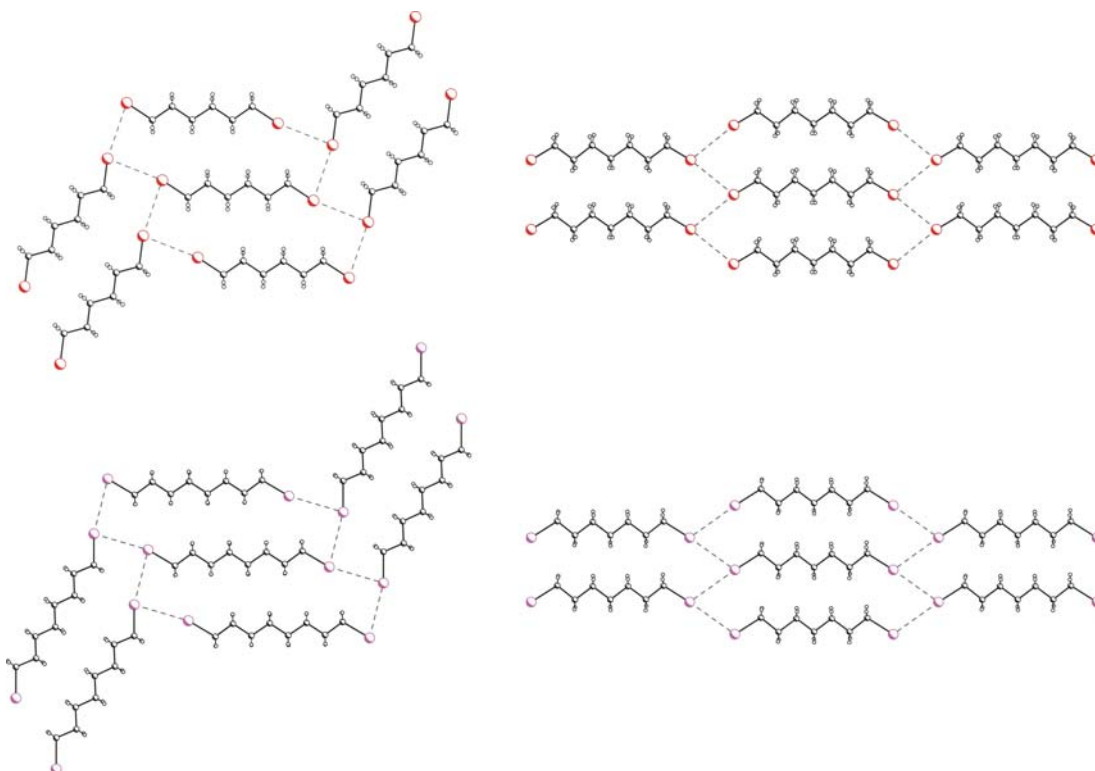


Abbildung 4-33: Stapelstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane am Beispiel von **16** und **17** sowie **27** und **28**. Bemerkenswert ist die isostrukturelle Anordnung der jeweils gerad- bzw. ungeradzahligen Moleküle in ihren Ebenen. Links oben: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; rechts oben: Blickrichtung senkrecht auf die  $(\bar{2}06)$ -Ebene; links unten: Blickrichtung senkrecht zur  $(103)$ -Ebene; rechts unten: Blickrichtung senkrecht auf die  $(10\bar{3})$ -Ebene.

<sup>†</sup> Beispielsweise betragen die Packungskoeffizienten des 1,6-Dibromhexans und des 1,7-Dibromheptans 0,659 sowie 0,657.

Die Strukturmodelle der Molekülebenen veranschaulichen, dass sich die Kristallpackungen der geradzahligen  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane von den ungeradzahligen deutlich unterscheiden<sup>†</sup>. Im Gegensatz zu den Strukturen der geraden Homologen weisen die ungeraden *keine* Verschiebung ihrer Moleküle entlang der Längsachse auf. Die Anordnung der ungeradzahligen Ketten ist daher vergleichbar mit der Stapelung der Moleküle in den Kristallpackungen der *n*-Alkane. Dies hat zur Folge, dass auch in den ungeraden Packungen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane der charakteristische  $\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2$ -Abstand von  $\approx 4,7 \text{ \AA}$  gefunden wird (vgl. Abbildung 4-20). Die Distanzen zwischen den Methylengruppen in den Kristallstrukturen der geradkettigen  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane betragen  $\approx 4,9 \text{ \AA}$  und sind damit um  $0,2 \text{ \AA}$  länger als in den Packungen der isostrukturellen geraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane. Die Verlängerung des Abstands kann dabei auf die Zunahme der Atomradien von Chlor zu Brom zurückgeführt werden. Im Hinblick auf die vorliegende Schmelzpunktalternanz soll im folgenden Kapitel gezeigt werden, dass die kürzeren Distanzen zwischen den Methylengruppen der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane ( $4,65 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in den Strukturen der geraden Vertreter ( $4,91 \text{ \AA}$ ) *nicht* zwingend insgesamt dichtere Kristallpackungen nach sich ziehen müssen<sup>‡</sup>. Die intermolekularen Hal $\cdots$ Hal-Kontakte entsprechen in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane dem Typ II.

Die Anordnung der Moleküle aus benachbarten Ebenen wird in Abbildung 4-34 als Projektion dargestellt und zeigt, dass sich die relative Position der Methylengruppen in den geraden als auch ungeraden Kristallstrukturen unterscheidet.

---

<sup>†</sup> Aufgrund der Isostrukturalität beider Serien wird im Folgenden die Analyse der Kristallpackungen exemplarisch an den  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen durchgeführt.

<sup>‡</sup> Die angegebenen Distanzen entsprechen den Mittelwerten der  $\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2$ -Abstände in den jeweiligen Kristallstrukturen der geraden und ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane.

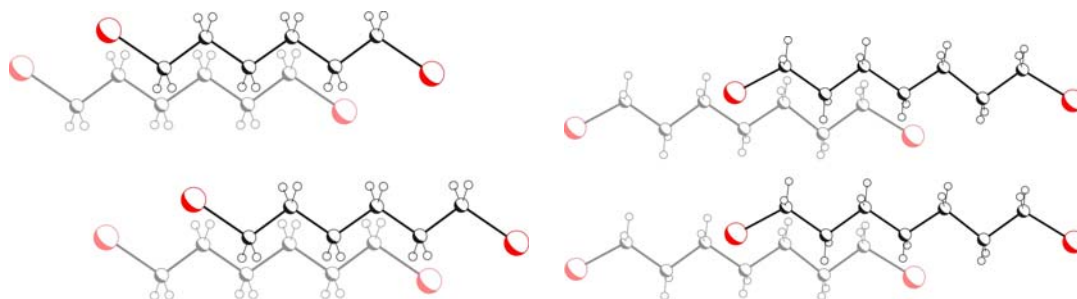


Abbildung 4-34: Anordnung von benachbarten Molekülebenen in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** und **17**. Auffallend ist, dass sich die ungeraden Moleküle im Bezug auf ihre Stapelebene *nicht* wie die ungeradzahligen  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane verdrehen müssen um eine dichte Packung zu erreichen. Links: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; rechts: Blickrichtung senkrecht auf die  $(\bar{2}06)$ -Ebene.

In den Kristallpackungen der geraden Vertreter sind die Moleküle so gruppiert, dass aus zwei aneinandergrenzenden Schichten jeweils ein Halogenatom sowie eine  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe gegenübergestellt sind. In den ungeraden Kristallstrukturen hingegen sind die Endgruppen der Moleküle der hinteren Ebene mittig zu den Molekülen der nächsten Schicht angeordnet. Die Rotation der gezeigten Packungsausschnitte um 90° entlang der Blickrichtung verdeutlicht noch einmal die Anordnung der Schichten (Abbildung 4-35).

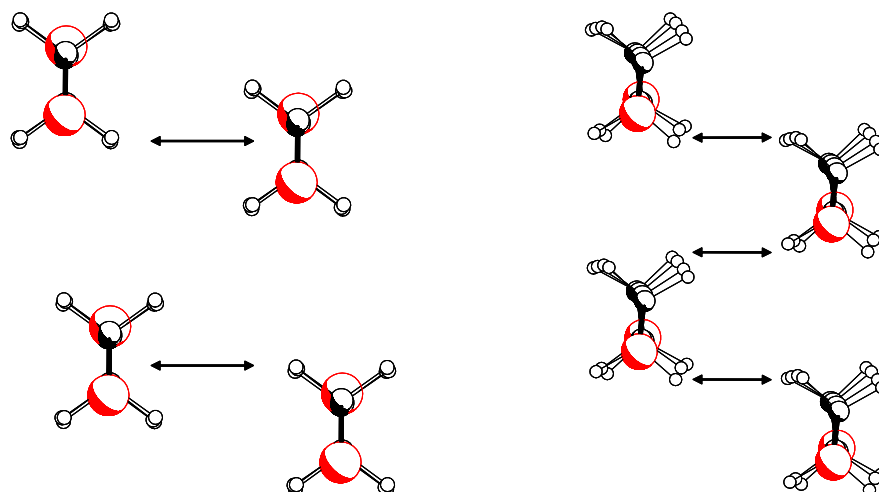


Abbildung 4-35: Anordnung der Molekülschichten in den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** und **17**. Die eingezeichneten Pfeile verdeutlichen die unterschiedliche Stapelung der Moleküle aus benachbarten Ebenen in den jeweiligen Packungen. Links: Blickrichtung parallel zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; rechts: Blickrichtung parallel auf die  $(\bar{2}06)$ -Ebene.

Die Verschiebung der Molekülschichten in den geradzahligen Packungen erlaubt es den Methylengruppen in die Lücken zwischen zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen eines Moleküls aus einer benachbarten Ebene hineinzuragen. Den ungeradzahligen Homologen ist dies nicht möglich. In den ungeraden Kristallstrukturen, führt die Verschiebung hingegen zu einer Anordnung der Molekülebenen in denen sich gegenüberliegende Wasserstoffatome nahezu linear zu einander orientieren. Um die daraus resultierenden repulsiven Wechselwirkungen zu reduzieren, verdrehen sich Methylengruppen des Kohlenwasserstoffgerüsts.

Die folgende Abbildung zeigt das bereits bekannte Verknüpfungsmuster durch realisierte  $\text{C-H}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte der geraden  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane (vgl. Abbildung 4-25). Die ungeradzahligen Festkörperstrukturen weisen dagegen keine signifikanten Kontakte dieser Art auf, sondern  $\text{C-H}\cdots\text{H-C}$ -Kontakte. Der Packungsausschnitt am Beispiel von 1,7-Dibromheptan repräsentiert dabei die in dieser Kristallstruktur gefundenen kürzesten  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände mit jeweils 1,865 Å.

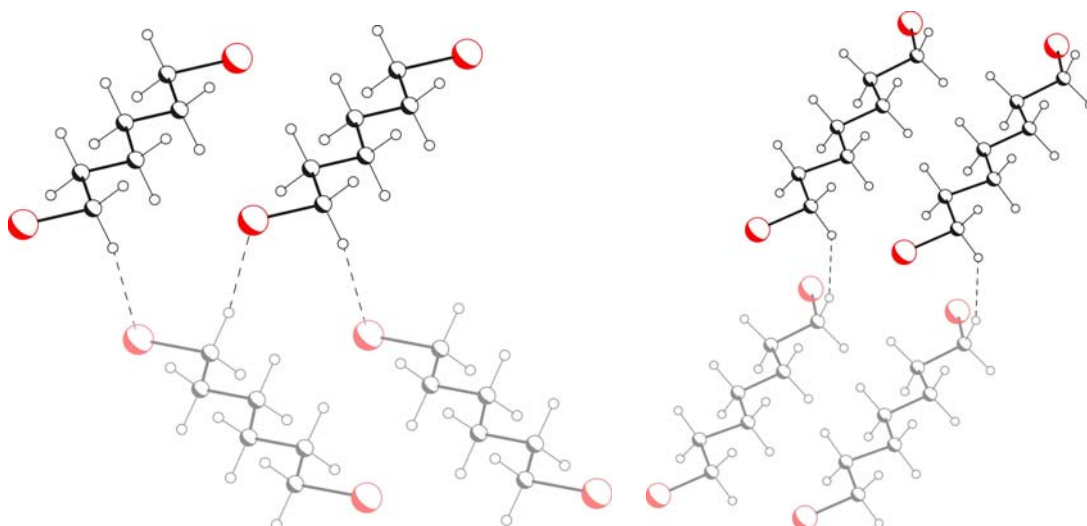


Abbildung 4-36: Zum Vergleich der intermolekularen Kontakte zwischen den Molekülebenen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** und **17**.

Im Gegensatz zu den attraktiven C–H $\cdots$ Br-Kontakten ( $d = 2,980 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 152,80^\circ$ ) wirken die sehr kurzen H $\cdots$ H-Kontakte repulsiv, d.h. die abstoßenden H $\cdots$ H-Wechselwirkungen leisten einen destabilisierenden Beitrag zur Gitterenergie. Packungsberechnungen<sup>†</sup> an den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane bestätigen diesen destabilisierenden Einfluss. Die Wechselwirkungsenergien der in Abbildung 4-36 gezeigten H $\cdots$ H-Kontakte betragen jeweilig  $3,835 \text{ kJ/mol}$ .

Die intermolekularen Wechselwirkungen der geradzahligen sowie ungeradzahligen Moleküle in ihren Kristallpackungen lassen sich wiederum in Form von 2D *fingerprint plots* darstellen (Abbildung 4-37).

---

<sup>†</sup> Für die Berechnungen wurde das Programm FlexCryst verwendet, welches speziell C–H $\cdots$ H–C-Wechselwirkungen berücksichtigt.<sup>[28]</sup>

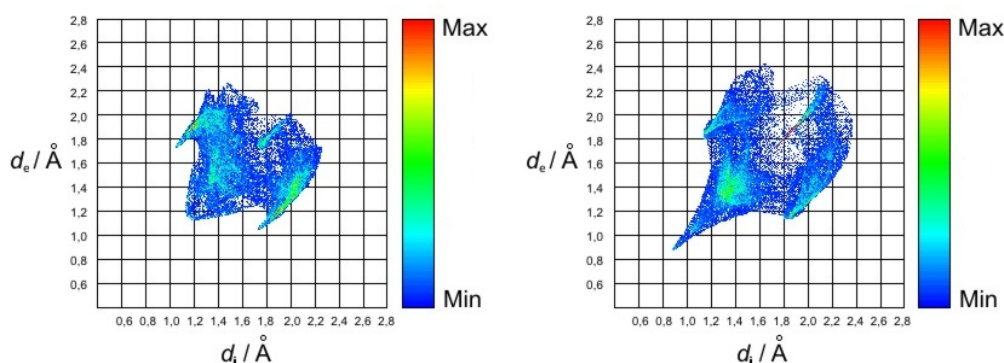


Abbildung 4-37: *Fingerprint plots* der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** (links) und **17** (rechts).

Auffällig ist die ausgedehnte Spitze im Diagramm der ungeraden Homologen deren Endpunkt bei den Distanzen  $d_i = d_e \approx 0,90 \text{ \AA}$  liegt. Diese Region im 2D-Graph kennzeichnet  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Kontakte (vgl. Abbildung 4-36). Weiterhin kann aus den Diagrammen abgeleitet werden, dass ausschließlich in den *fingerprint plots* der geraden Strukturen charakteristische Äste auftreten, die durch  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte gebildet werden ( $d_i = 1,85 \text{ \AA}$ ;  $d_e = 1,20 \text{ \AA}$  und  $d_i = 1,20 \text{ \AA}$ ;  $d_e = 1,85 \text{ \AA}$ ). Die auf der Diagonalen befindlichen Bereiche von  $1,85 - 2,20 \text{ \AA}$  repräsentieren die in den geraden und ungeraden Kristallpackungen auftretenden  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Kontakte. Die nahezu linearen  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{C}$ -Orientierungen der Ketten in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane sind abermals an den türkisfarbenen Regionen ab  $d_i = d_e \approx 1,40 \text{ \AA}$  in beiden Diagrammen zu erkennen (vgl. Abbildung 4-27), wobei im 2D-Graph der ungeraden Vertreter dieser Bereich wesentlich großflächiger ist. Letztlich ist die erhöhte Anzahl der in den *fingerprint plots* zu erkennenden linearen  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{C}$  Ausrichtungen auf die unterschiedlichen Verschiebungen der benachbarten Molekülebenen in den gerad- bzw. ungeradzahigen Kristallstrukturen zurückzuführen (vgl. Abbildung 4-35).

Die Analyse der Kristallpackungen zeigt, dass die ungeraden Vertreter Kompromisse eingehen um eine dichte Packung zu erreichen. Die Ketten sind in ihren Festkörpern so angeordnet, dass im Vergleich zu den Kristallstrukturen der geraden Homologen eine ähnlich kompakte Packung

---

realisiert wird (vgl. Abbildung 4-2). Allerdings tragen die daraus resultierenden abstoßenden C–H···H–C-Kontakte mit dazu bei, dass die Strukturen insgesamt weniger stabil gepackt sind als die geraden (vgl. Abbildung 4-1).

#### 4.4.2 Diskussion der Schmelzpunktalternanz

Die Untersuchung des Phänomens der alternierenden Schmelzpunkte mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane erfordert auch die Analyse der Ursachen für die einhergehenden monoton fallenden Festkörperdichten der beiden homologen Reihen<sup>†</sup>.

Abbildung 4-38 verdeutlicht, dass die Distanzen  $d_{\text{intra}}$  zwischen den Molekülen, die sich in ihren Stapelebenen befinden, in den Packungen der geradzahligen Homologen länger als die entsprechenden Abstände in den Kristallstrukturen der ungeradzahligen Vertreter sind (vgl. Kapitel 4.4.1). Die Distanzen  $d_{\text{inter}}$  zwischen den Molekülen aus benachbarten Ebenen sind hingegen in den geraden als auch ungeraden Festkörperstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane nahezu identisch<sup>‡</sup>.

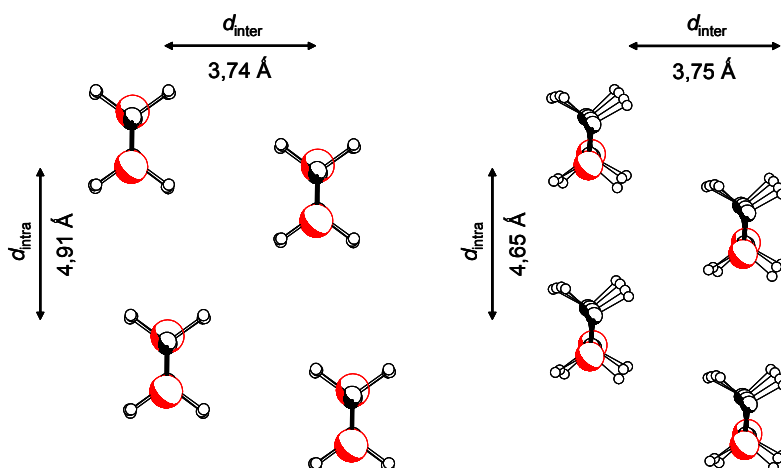


Abbildung 4-38: Zum Vergleich der Distanzen zwischen  $d_{\text{inter}}$  und in den Ebenen  $d_{\text{intra}}$  der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** (links) und **17** (rechts).

<sup>†</sup> Wie bereits im Kapitel 4.4.1 erläutert, werden die Untersuchungen beispielhaft an den  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen durchgeführt.

<sup>‡</sup> Die Abstände zwischen den Molekülen aus angrenzenden Schichten  $d_{\text{inter}}$  entsprechen, wie im Kapitel 4.3.2 geschildert, den Distanzen  $d_{(\text{hkl})}$  der kristallographischen Ebenen, auf denen sich die Moleküle befinden. Die in Abbildung 4-38 aufgeführten Distanzen  $d_{\text{inter}}$  werden dabei als Mittelwerte der jeweiligen Schichtabstände für die geraden bzw. ungeraden Monothiole angegeben.



Die unterschiedlichen Distanzen  $d_{\text{intra}}$  lassen vermuten, dass sich die Abstände insgesamt nicht kompensieren, was dazu führen würde, dass die Methylengruppen der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane dichter gepackt sind. Um diese Vermutung zu überprüfen, werden daher in den Strukturausschnitten der Abbildung 4-34 Parallelepipede eingezeichnet (Abbildung 4-39). Die Volumina<sup>†</sup> der definierten Zwischenräume ermöglichen es die relative Annäherung der Methylengruppen dreidimensional zu bestimmen und damit die lokale Packungsdichte der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in ihren Kristallpackungen zu vergleichen.

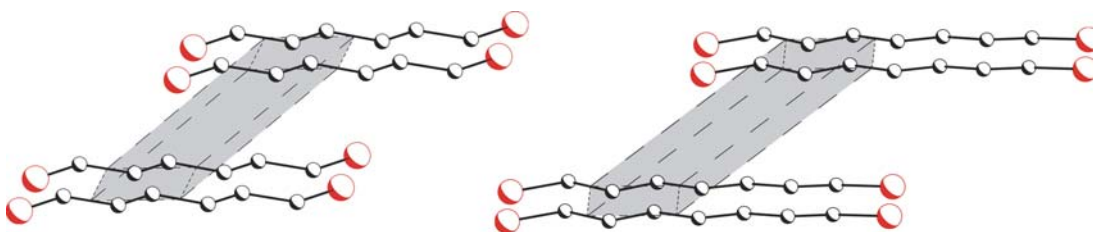


Abbildung 4-39: Bestimmung der lokalen Packungsdichten der Methylengruppen durch definierte Parallelepipede in den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** und **17**. Die geometrischen Körper werden aus den Periodizitätsvektoren der Methylengruppen aufgebaut, wobei die Zentren der C–C-Bindungen die räumlichen Eckpunkte bilden. Zugunsten der Anschaulichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Die Volumina der Parallelepipede  $V_{\text{CH}}$  weisen in Abbildung 4-40 einen alternierenden Verlauf auf, wobei die berechneten Volumina der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane relativ kleiner sind. Damit bestätigt sich, dass die Methylengruppen in den ungeradzahligen Kristallstrukturen relativ kompakter angeordnet sind.

---

<sup>†</sup> Da die definierten Parallelepipede einer kristallographischen triklinen Elementarzelle entsprechen, wurden die Berechnungen der Volumina  $V_{\text{CH}}$ , wie in den *International Tables for X-Ray Crystallography* beschrieben, durchgeführt.<sup>[72]</sup>

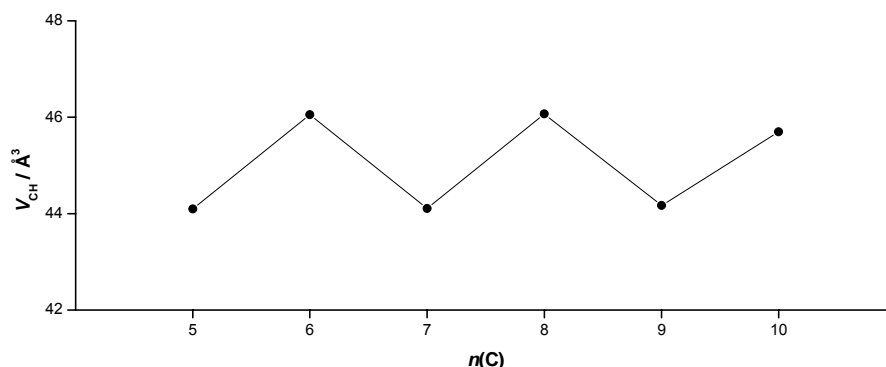


Abbildung 4-40: Verlauf der Parallelepipedvolumina  $V_{CH}$  der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(C)$ .

Um diesen Befund im Zusammenhang mit den alternierenden Schmelzpunkten und den nahezu monoton fallenden Festkörperdichten der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane zu verstehen, muss der Einfluss der terminalen Gruppen auf die Festkörpereigenschaften der Kristallpackungen berücksichtigt werden. Daher werden die Regionen zwischen den Endgruppen ebenfalls durch Parallelepipede charakterisiert (Abbildung 4-41), um die lokalen Packungsdichten berechnen zu können<sup>†</sup>.

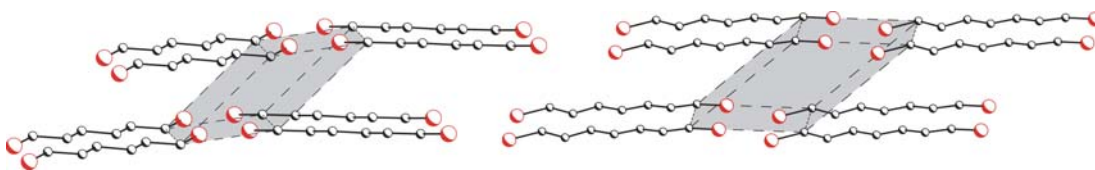


Abbildung 4-41: Bestimmung der lokalen Packungsdichten der Endgruppen durch definierte Parallelepipede in den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** und **17**. Für die Konstruktion der geometrischen Körper dienen zur räumlichen Begrenzung  $\alpha$ -Kohlenstoffatome. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird wiederum zugunsten der Anschaulichkeit verzichtet.

<sup>†</sup> Wie bei den Berechnungen der Volumina  $V_{CH}$  entsprechen auch hier die definierten Parallelepipede einer kristallographischen triklinen Elementarzelle. Demzufolge wurden die Berechnungen der Volumina  $V_{CBr}$  analog durchgeführt.

Der alternierende Kurvenverlauf der Parallelepipedvolumina  $V_{\text{CBr}}$  (Abbildung 4-42) zeigt, dass die benachbarten Endgruppen in den Festkörperstrukturen der geradzahligen Homologen relativ dichter gepackt sind.

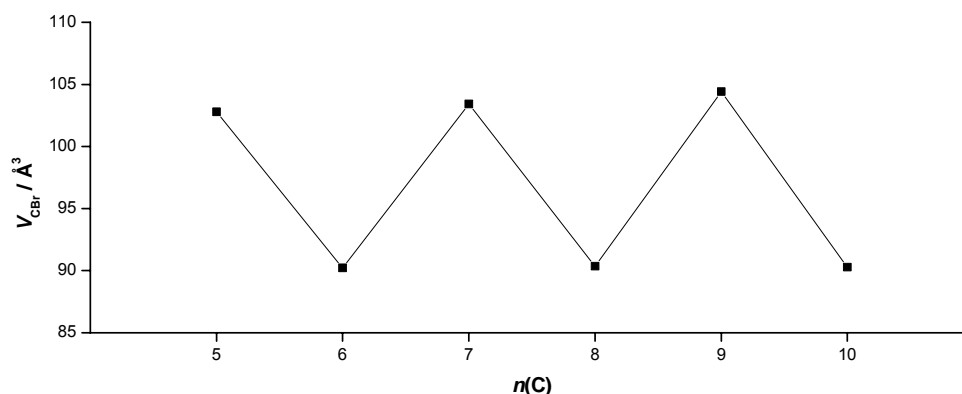


Abbildung 4-42: Verlauf der Parallelepipedvolumina  $V_{\text{CBr}}$  der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(\text{C})$ .

Die Volumina  $V_{\text{CH}}$  und  $V_{\text{CBr}}$  sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Definitionen nicht direkt miteinander vergleichbar, doch die resultierenden Trends lassen im Hinblick auf die Festkörpereigenschaften der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane folgende Schlussfolgerungen zu:

Die berechneten Dichten alternieren nicht signifikant, da zwischen den Methylengruppen sowie den terminalen Gruppen eine Balance vorliegt, die dazu führt, dass sich die lokalen Packungsdichten nahezu kompensieren. Die Frage, warum die  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane alternierende Schmelzpunkte aufweisen, ist damit allerdings nicht geklärt. Das Zusammenspiel zwischen den hydrophoben Wechselwirkungen der Methylengruppen und den Wechselwirkungen der terminalen Gruppen ist für die Schmelzpunktalternanz dieser Reihe von entscheidender Bedeutung. Die Methylengruppen der ungeradzahligen Vertreter sind dichter gepackt als das Kohlenwasserstoffgerüst der geradzahligen (vgl. Abbildung 4-40), was zwangsläufig *nicht* dazu führen muss, dass ihr Beitrag zu den berechneten Gitterenergien relativ höher ist. Die Analyse der Kristallpackungen hat gezeigt, dass die ungeraden

Homologen, um dichter packen zu können, einen Kompromiss eingehen. Die relativ kompaktere Anordnung der Methylengruppen führt nämlich auch zu repulsiven  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Kontakten (vgl. Abbildung 4-37), die sich destabilisierend auf die Gitterenergie auswirken. Die Endgruppen der geraden Homologen packen hingegen im Vergleich zu den ungeraden Vertretern dichter (Abbildung 4-43), so dass zwischen den Halogenatomen stärkere intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen. Packungsberechnungen an den  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen bestätigen, dass die  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Kontakte in den geraden Kristallstrukturen einen relativ größeren stabilisierenden Beitrag zu den Gitterenergien leisten<sup>†</sup>.

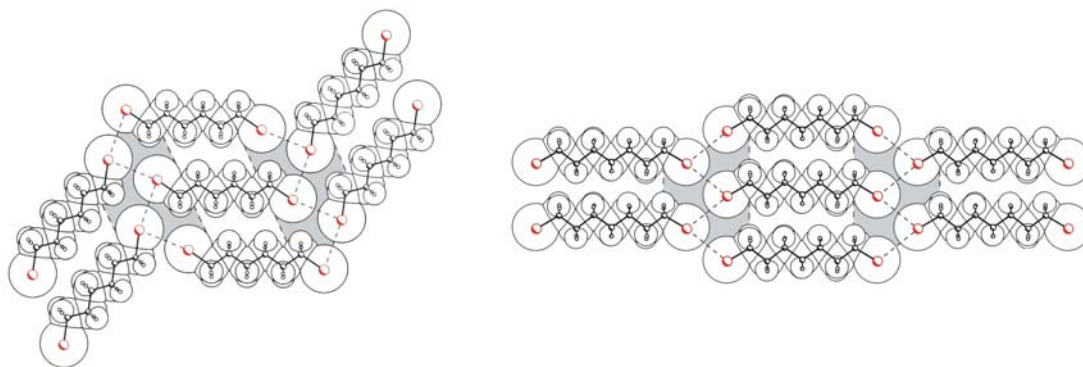


Abbildung 4-43: Stapelstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** und **17**. Die grau markierten Bereiche verdeutlichen die kleineren Lücken zwischen den Molekülstapeln in den Kristallstrukturen der geradzahligen Homologen im Vergleich zu den Kristallpackungen der ungeradzahligen Vertreter. Links: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; rechts: Blickrichtung senkrecht auf die  $(\bar{2}06)$ -Ebene.

Entscheidend in diesem Zusammenhang sind daher die unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle in ihren Stapelstrukturen. Die geradzahligen Homologen weisen eine Verschiebung ihrer Moleküle innerhalb der Stapel auf, die es den  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppen ermöglicht, in die von  $\text{Br}\cdots\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Motiven

---

<sup>†</sup> Beispielsweise betragen die mit dem Programm FlexCryst berechneten Wechselwirkungsenergien der  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Kontakte in den Kristallpackungen des 1,6-Dibromhexans  $-0,421$  kJ/mol im Vergleich zu  $-0,025$  kJ/mol des 1,7-Dibromheptans.<sup>[28]</sup>

gebildeten supramolekularen Lücken hineinzuragen (Abbildung 4-43). Eine Verschiebung der Moleküle in ihren Stapelanordnungen ist für die ungeraden Homologen nicht möglich, wie Kapitel 4.5.2 zeigen wird.

Die alternierenden Schmelzpunkte, die mit den Gitterenergien korreliert sind (vgl. Kapitel 4.1), können daher insgesamt auf die Unterschiede der intermolekularen Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die entscheidende Frage ist nun: Wie groß ist der Einfluss der Methylen- bzw. der terminalen Gruppen auf die Gitterenergie und damit auf die Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane? Mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen werden die Eigenschaften der Kristallpackungen von homologen Reihen durch die Wechselwirkungen der Methylengruppen bestimmt und konvergieren daher gegen einen Grenzwert (vgl. Kapitel 2). Bei den kurzkettigen Homologen hingegen ist der Einfluss des Kohlenwasserstoffgerüsts noch nicht dominierend, so dass der Beitrag der intermolekularen Wechselwirkungen der Endgruppen, wie bei den  $n$ -Alkanen, nicht zu vernachlässigen ist.

Innerhalb der Festkörperstrukturen der betrachteten Reihe treten demnach unterschiedliche Dichteverhältnisse auf, die für die Schmelzpunktalternanz verantwortlich sind, obwohl die globalen Festkörperdichten der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane nahezu monoton fallend verlaufen. Dies bestätigt die bereits in Kapitel 4 erwähnte Aussage, dass die Alternanz der berechneten Dichten eine hinreichende aber nicht notwendige Bedingung für das Auftreten des Phänomens Schmelzpunktalternanz darstellt.

## 4.5 Diskussion im Zusammenhang

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde das Phänomen der alternierenden Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane diskutiert und gezeigt, dass die physikalischen Festkörpereigenschaften letztlich auf die Unterschiede in den gerad- und ungeradzahligen Kristallpackungen der Homologen jeder Reihe zurückzuführen sind. Doch damit bleibt die Frage, warum die betreffenden Homologen diese Unterschiede aufweisen, noch unbeantwortet.

### 4.5.1 Vergleichende Betrachtung der $\alpha,\omega$ -Dichloralkane

Die identischen Packungsmuster der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane unterscheiden sich lediglich durch die *gauche*-Konformation der Chloratome in den Kristallstrukturen der ungeraden Vertreter (Abbildung 4-44).

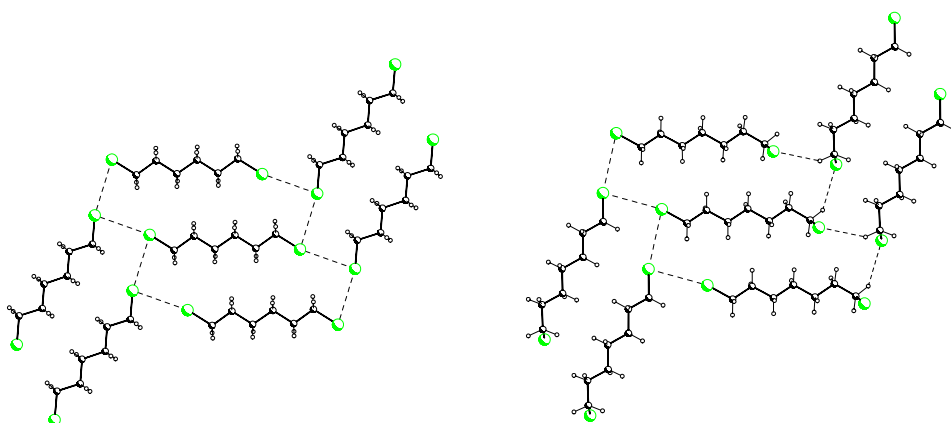


Abbildung 4-44: Realisierte Packungsmotive  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane am Beispiel von **6** und **7**.

Links: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; rechts: Blickrichtung senkrecht zur  $(202)$ -Ebene.

Daher sind auch nicht, wie in sämtlichen geradzahligen Kristallpackungen, die  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte des Typs II an beiden Endgruppen zu finden, sondern nur an der terminalen Gruppe, die sich in *trans*-Stellung befindet. Die verdrehten Chloratome sind dagegen an einem dreidimensionalen  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Netzwerk beteiligt (vgl. Kapitel 4.3.1). Unter der Voraussetzung, dass die *trans*-Konformation der terminalen Gruppen energetisch günstiger

ist, stellt sich hier die Frage, warum sich eine der beiden Endgruppen in *gauche*-Konformation befindet?

Wenn die ungeraden Moleküle in der all-*trans*-Konformation kristallisieren, müßte das in Abbildung 4-45 gezeigte Packungsmuster in Festkörperstrukturen realisiert werden.

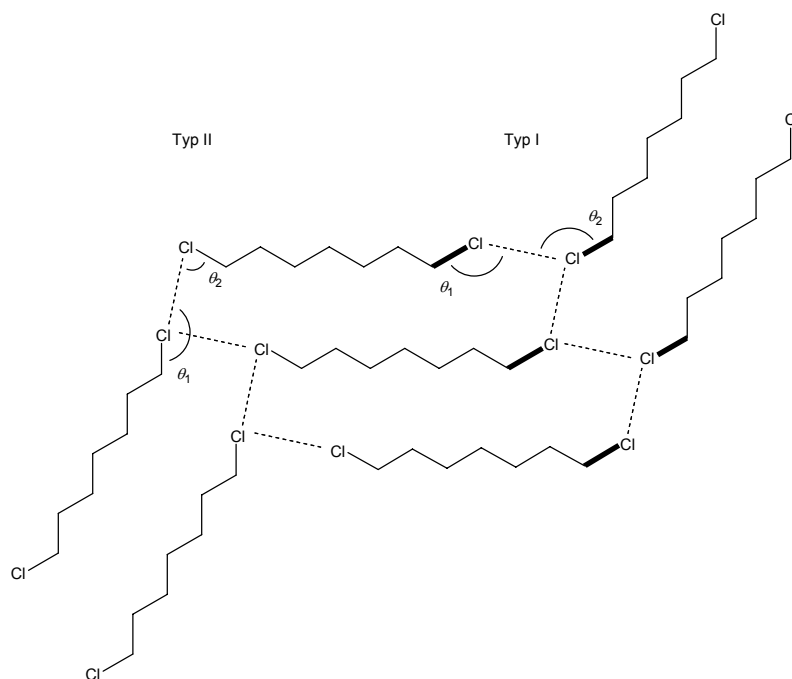


Abbildung 4-45: Hypothetisches Packungsmotiv am Beispiel von 7. Bemerkenswert ist, dass durch die all-*trans*-Konformation der Moleküle in diesem Muster die Kontakttypen I und II auftreten würden.

Die  $C_2$ -symmetrischen Moleküle würden wie in den realen Kristallpackungen intermolekulare Hal $\cdots$ Hal-Kontakte des Typs II zwischen dem linken und mittleren Stapel aufweisen (vgl. Abbildung 4-44). Die Verknüpfung zwischen dem rechten und mittleren Stapel hingegen entspräche aufgrund der molekularen Symmetrie eher der Kontaktgeometrie des Typs I. Durch die *gauche*-Konformation der betreffenden Chloratome wird dieser Kontakt vermieden, was verständlich ist, da Kontakte des Typs I immer mit triklinen Zellen assoziiert sind (vgl. Kapitel 4.2) und daher zu Symmetriekonflikten mit

den zugrunde liegenden monoklinen Kristallsystemen führen würden<sup>†</sup>. Diese Annahme wird durch die beobachtete Kristallpackung des 1,5-Dichlorpentans **5** bestätigt. Als einziger Vertreter aus dieser Reihe kristallisiert **5** in einem triklinen Kristallsystem mit  $P\bar{1}$  Symmetrie. Die Geometrie zwischen den in *trans*-Konformation befindlichen Chloratomen entspricht dabei den Cl...Cl-Kontakten des Typs I (Abbildung 4-46).

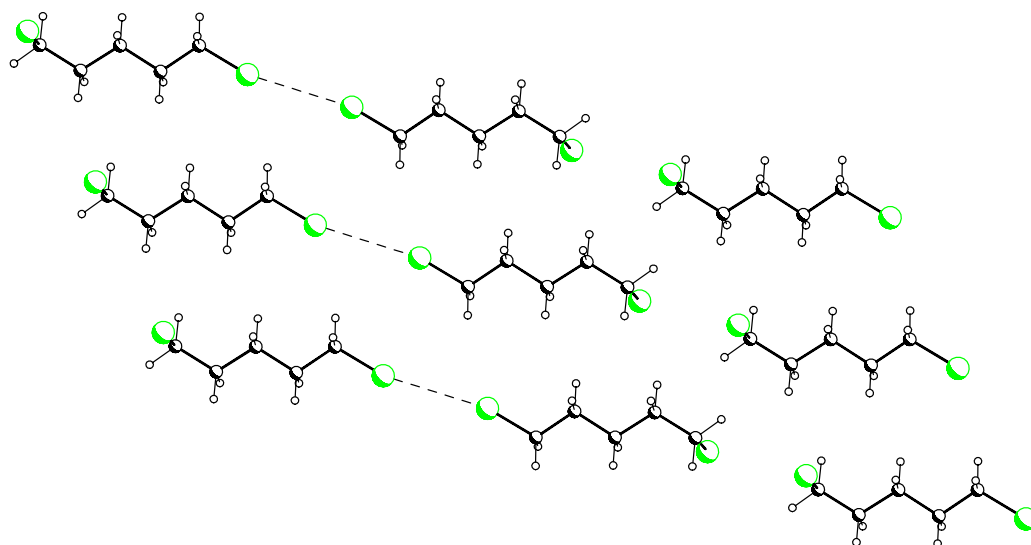


Abbildung 4-46: Realisiertes Packungsmotiv von **5**. Blickrichtung senkrecht auf die (012)-Ebene.

Wie in den regelmäßigen Kristallstrukturen der ungeraden Homologen entstehen wiederum zwischen den *gauche* ständigen Chloratomen Lücken. Im Vergleich zu den Packungen der geraden Vertreter wirken sich diese ungünstig auf die Festkörpereigenschaften des 1,5-Dichlorpentans aus (vgl. Kapitel 4.3.2.).

---

<sup>†</sup> Die Typ I-Kontakte sind immer inversionssymmetrisch, was die Ursache für den Symmetriekonflikt darstellt.



Wie deutlich geworden ist, üben die C–H $\cdots$ Cl-Kontakte den entscheidenden Einfluss auf die ungeraden Kristallpackungen aus. Der Energiegewinn durch das angesprochene dreidimensionale Netzwerk kompensiert die aufzubringende Torsionsenergie, der aus der Kette herausgedrehten Halogenatome und ermöglicht damit den ungeraden Kristallstrukturen den Symmetriekonflikt zu lösen.

#### 4.5.2 Vergleichende Betrachtung der $\alpha,\omega$ -Dibromalkane

In Abbildung 4-47 werden die unterschiedlichen Packungsmuster der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane<sup>†</sup> dargestellt. Die Stapel sind in den geraden als auch ungeraden Kristallpackungen über Br $\cdots$ Br-Kontakte des Typs II verknüpft. Die Verschiebung der Moleküle innerhalb ihrer Stapel in den geradzahigen Kristallpackungen ist entscheidend für die unterschiedlichen Festkörpereigenschaften (vgl. Kapitel 4.4.2).

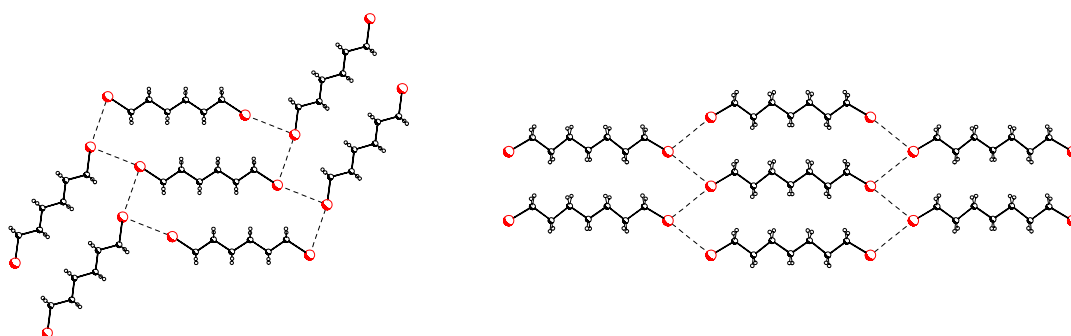


Abbildung 4-47: Realisierte Packungsmotive  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **16** und **17**.

Links: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; rechts: Blickrichtung senkrecht auf die  $(\bar{2}06)$ -Ebene.

Warum also realisieren die ungeraden Homologen nicht das Packungsmotiv der geraden und würden damit eine relativ stabilere Kristallstruktur aufweisen?

<sup>†</sup> Die Untersuchungen werden im Folgenden aufgrund der Isostrukturalität der ungeraden Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane beispielhaft an den  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen durchgeführt.

Das hypothetische Packungsmuster in Abbildung 4-48 veranschaulicht, dass eine ähnlich verschobene Stapelanordnung der ungeraden Homologen, wie in den Kristallstrukturen der geraden Vertreter, nicht möglich ist.

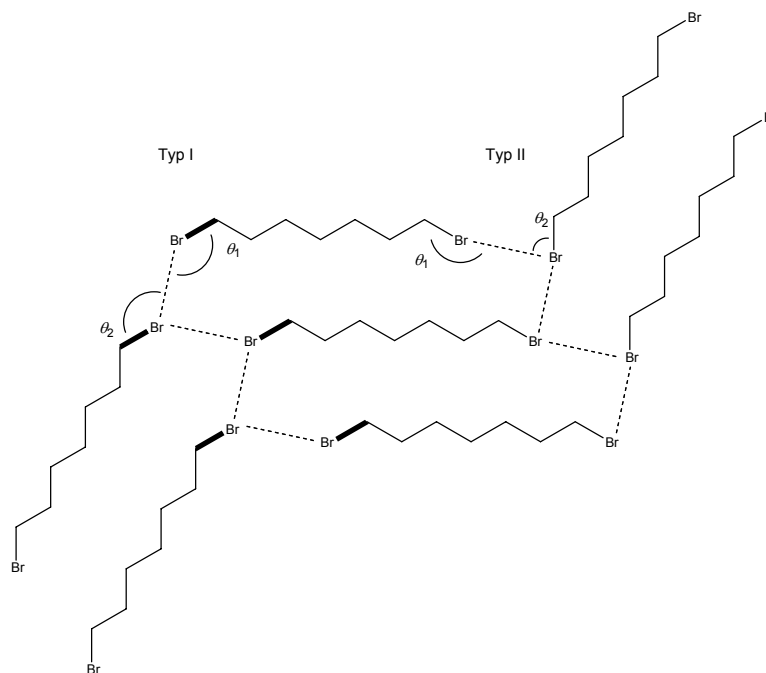


Abbildung 4-48: Hypothetisches Packungsmotiv am Beispiel von **17**. Bemerkenswert ist, dass durch die Verschiebung der Molekülstapel (vgl. Abbildung 4-47) dasselbe Muster wie in Abbildung 4-45 realisiert werden würde, in dem auch die Kontakttypen I und II auftreten.

Zwischen dem mittleren und rechten Stapel könnten die Endgruppen wiederum den Typ II der intermolekularen  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Kontakte ausbilden (vgl. Abbildung 4-47). Allerdings würde die molekulare  $C_2$ -Symmetrie, wie in dem hypothetischen Packungsmuster des 1,7-Dichlorheptans (vgl. Abbildung 4-45) dazu führen, dass zwischen dem mittleren und linken Molekülstapel Kontakte des Typs I auftreten. Die daraus resultierenden Symmetriekonflikte treten daher in gleicher Weise in der hypothetischen Ebenenstruktur des 1,7-Dibromheptans auf und verhindern damit die Realisierung dieses Musters.

Die Analyse der Packungsmotive der  $\alpha,\omega$ -Dichlor- und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane verdeutlicht das Wechselspiel zwischen den intermolekularen Wechselwirkungen der Methylen- und Endgruppen im Zusammenhang mit der molekularen Symmetrie.

Die geradzahligen Vertreter  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane kristallisieren ab einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen isostrukturell. Dies deutet darauf hin, dass die  $C_i$ -Symmetrie der Moleküle mit den damit verbundenen hydrophoben Wechselwirkungen keine Konflikte mit den in den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane bevorzugt auftretenden Hal...Hal-Kontakten des Typs II eingehen.

Die hypothetischen Packungsmuster der ungeradzahligen  $\alpha,\omega$ -Dichlor- und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane zeigen, dass ihre molekulare  $C_2$ -Symmetrie letztlich die Realisierung der im Hinblick auf die Festkörpereigenschaften optimalen Kristallstrukturen der geradzahligen  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane verhindert.

Dabei lösen die jeweiligen Vertreter ihrer Reihe den Symmetriekonflikt auf unterschiedliche Weise. Bei den  $\alpha,\omega$ -Dichloralkanen gelingt dies durch die *gauche*-Konformation der Endgruppen, hingegen umgehen die  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane den Konflikt durch die Anordnung der Moleküle ohne Verschiebung in ihren Stapeln. Die dabei eingegangenen Kompromisse der ungeraden Homologen sind im Vergleich zu den geradkettigen Vertretern, im Hinblick auf die Schmelzpunktalternanz der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane entscheidend (vgl. Kapitel 4.3.2 und 4.4.2).

### 4.5.3 Vergleichende Betrachtung der ungeraden $\alpha,\omega$ -Dichlor- und $\alpha,\omega$ -Dibromalkane

Die ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane weisen im Vergleich zu den ungeradzahligen  $\alpha,\omega$ -Dichloralkanen in ihren Kristallpackungen Molekülebenen auf, in denen die Ketten ohne Verschiebung entlang ihrer Längsachse innerhalb der Stapel angeordnet sind (Abbildung 4-49).

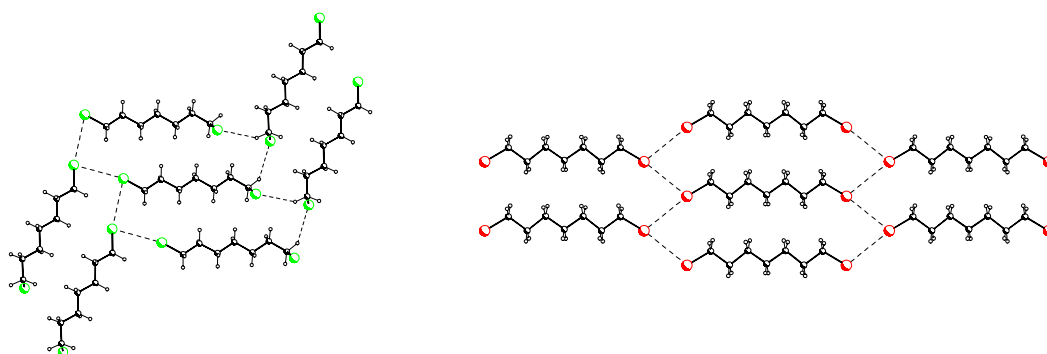


Abbildung 4-49: Realisierte Packungsmotive der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichlor- und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane am Beispiel von **7** und **17**. Links: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{3})$ -Ebene rechts: Blickrichtung senkrecht auf die  $(\bar{2}06)$ -Ebene.

Weiterhin unterscheiden sich die Packungen durch die Konformation ihrer Endgruppen. Die verdrehten Chloratome führen in den Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane zu kanalartigen Hohlräumen zwischen den Molekülstapeln (vgl. Kapitel 4.3.2). Im Gegensatz dazu packen die ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane aufgrund ihrer in *trans*-Konformation befindlichen Bromatome (vgl. Kapitel 4.4.2) lückenlos. Dies ist der *entscheidende* Unterschied im Hinblick auf die Festkörperdichten der ungeradzahligen  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane und äußert sich in den alternierenden sowie monoton fallenden Trends innerhalb ihrer Reihen.

Daraus resultiert eine weitergehende Frage: Warum wird das in Abbildung 4-49 gezeigte Packungsmuster der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane *nicht* auch von den ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkanen realisiert, was zu einer Vermeidung von Lücken und damit zu einer insgesamt kompakteren Packung führen

würde? Um diese Frage beantworten zu können wird eine hypothetische Kristallstruktur berechnet, in der das Packungsmuster der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane durch die  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane verwirklicht wird. Als Referenz wird dabei die Kristallstruktur des 1,7-Dibromheptans verwendet (Abbildung 4-50).

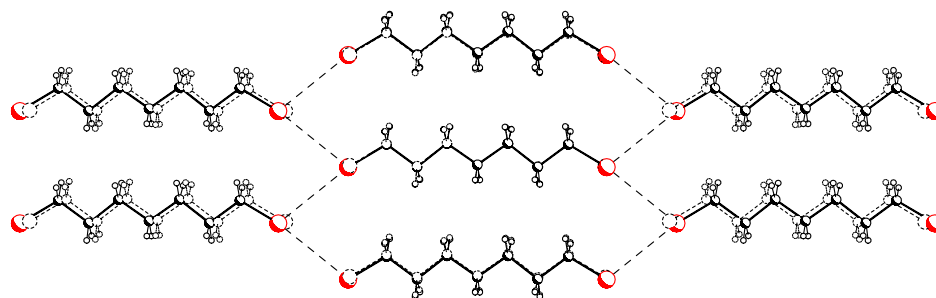


Abbildung 4-50: Hypothetische Kristallstruktur des 1,7-Dichlorheptans im Vergleich zu der realisierten Kristallpackung des 1,7-Dibromheptans. In der hypothetischen Struktur werden Brom- durch Chloratome mit den entsprechenden C–Hal-Bindungslängen substituiert. Blickrichtung senkrecht auf die  $(\bar{2}06)$ -Ebene.

Über die Gitterenergien der hypothetischen Kristallpackung im Vergleich zu der realisierten kann ihre relative Stabilität abgeschätzt werden. Zusätzlich werden die aus den Berechnungen der Gitterenergien resultierenden Festkörperdichten der energieoptimierten Kristallstrukturen in Abbildung 4-51 aufgeführt, die Rückschlüsse über die relativen Packungsdichten der beiden Kristallstrukturen zulassen.

Sämtliche Berechnungen an den Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane und der hypothetischen Kristallstruktur wurden mit dem Programm DMAREL<sup>[75]</sup> durchgeführt. Im Programm ist ein modifiziertes *Williams*-Potential implementiert, welches speziell die anisotrope Atomform der Chloratome und die damit verbundenen elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt (vgl. Kapitel 4.2.1). Der alternierende Trend von  $\Delta H_G$  der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane zeigt sich hier im gleichen Maße wie in Abbildung 4-2 und bestätigt, dass die ungeraden Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane im Vergleich zu denen der geraden weniger stabil sind (vgl. Kapitel 4.1). Weiterhin wird deutlich, dass der mit DMAREL berechnete Dichteverlauf mit dem alternierenden Trend der röntgenographischen Festkörperdichten übereinstimmt (vgl. Abbildung 4-2).

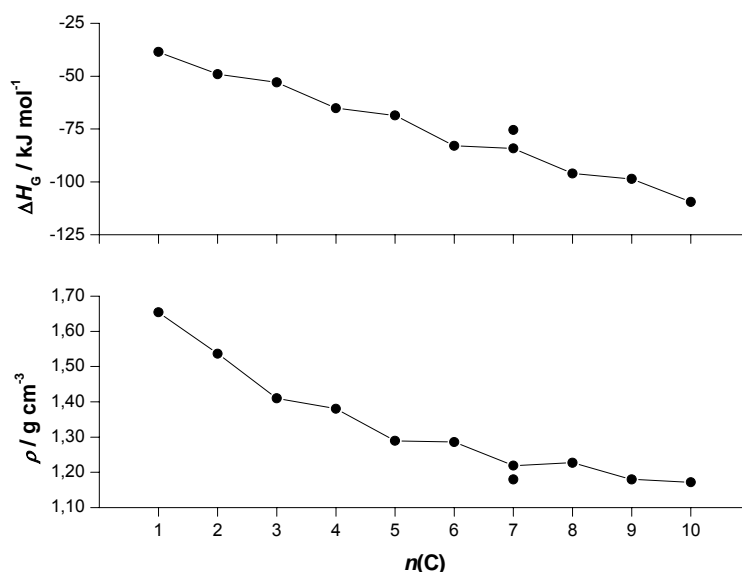


Abbildung 4-51: Verlauf der Gitterenergien  $\Delta H_G$  und Festkörperdichten  $\rho$  der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(C)$ . Bemerkenswert ist, dass die berechnete Gitterenergie und Dichte der hypothetischen Kristallpackung des 1,7-Dichlorheptans den jeweiligen alternierenden Kurvenverlauf nicht beeinflussen würde.

Die Berechnungen zeigen, dass die reale Kristallstruktur des 1,7-Dichlorheptans im Vergleich zu der hypothetischen, trotz der energetisch ungünstigen *gauche*-Konformation der Chloratome und den daraus resultierenden Lücken, insgesamt stabiler und dichter gepackt ist. Für die Bevorzugung der realisierten Festkörperstrukturen der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane muss es daher Gründe geben.

Die unterschiedlichen Packungsmuster der ungeradzahligen  $\alpha,\omega$ -Dichlor- und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane (vgl. Abbildung 4-49) spiegeln den Übergang zwischen elektrostatischen und *van der Waals*-Wechselwirkungen der C–H $\cdots$ Hal–C-Kontakte wider (vgl. Kapitel 4.2). Die C–H $\cdots$ Br-Kontakte weisen aufgrund der zunehmenden Polarisierbarkeit von Chlor zu Brom einen relativ höheren *van der Waals*-Anteil auf, der dazu führt, dass die C–H $\cdots$ Br-Kontakte im Vergleich zu den C–H $\cdots$ Cl-Kontakten energetisch weniger günstig sind. Die stärkeren C–H $\cdots$ Cl-Kontakte ermöglichen es den

Chloratomen in den ungeraden Kristallstrukturen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane die *gauche*-Konformation einzunehmen und sind daher für die Realisierung des Packungsmusters verantwortlich (vgl. Kapitel 4.5.1). Die schwächeren C–H $\cdots$ Br-Kontakte hingegen können die erforderliche Torsionsenergie für die Verdrehung der Endgruppen nicht aufbringen. Demzufolge kristallisieren die ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane in der *all-trans*-Konformation und verwirklichen damit das in Abbildung 4-49 dargestellte Packungsmuster.

## 4.6 Ausreißer

### 4.6.1 1,6-Diiodhexan

Das 1,6-Diiodhexan stellt ein Ausreißer innerhalb der Serie der  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane dar. In Kapitel 4.5.2 wurde gezeigt, dass die ungeraden Homologen der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane nicht wie die geraden Vertreter der jeweiligen Reihen packen können. Die folgende Abbildung des Packungsmusters des 1,6-Diiodhexans **26** veranschaulicht, dass im Vergleich zu dem Motiv des 1,6-Dibromhexans **16** der umgekehrte Fall jedoch möglich ist.

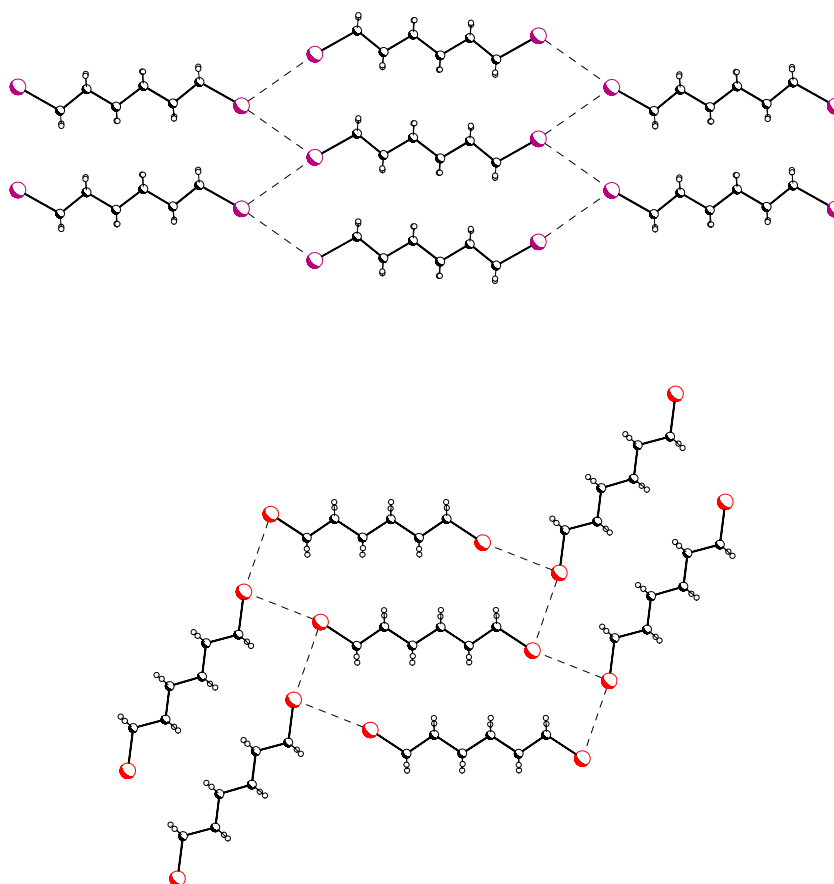


Abbildung 4-52: Realisierte Packungsmotive von **26** und **16**. Bemerkenswert ist, dass ein gerader Vertreter die Kristallpackungen der ungeraden Homologen adaptieren kann. Oben: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{3})$ -Ebene; unten: Blickrichtung senkrecht auf die  $(10\bar{3})$ -Ebene.



Aus Abbildung 4-52 ist weiterhin zu erkennen, dass die Moleküle von **26** nicht exakt horizontal ausgerichtet sind. Die Ketten aus benachbarten Stapeln sind alternierend nach oben bzw. unten bezüglich ihrer Molekülhauptachse geneigt. Der Winkel beträgt dabei  $4,8^\circ$  (Abbildung 4-53).

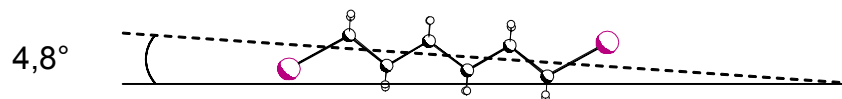


Abbildung 4-53: Bestimmung des Neigungswinkels der Moleküle innerhalb ihrer Stapel von **26**.

Die Auslenkung der Ketten aus der Horizontalen ist, im Vergleich zu den waagrecht angeordneten Molekülen, in den Motiven der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane (hier nicht dargestellt, vgl. daher beispielsweise Abbildung 4-33), ausschließlich in dem realisierten Muster von **26** zu finden. Im Gegensatz zu der  $C_2$ -Symmetrie der ungeraden Moleküle ist das 1,6-Diiodhexan  $C_i$  symmetrisch. Daher ist anzunehmen, dass aufgrund der Zentrosymmetrie von **26** die Ketten geneigt vorliegen, um die Hal $\cdots$ Hal-Kontakte des Typs II in der Packung des 1,6-Diiodhexans zu gewährleisten (vgl. Kapitel 4.5.1).

Die Verschiebung der Molekülstapel in den Kristallpackungen der geradzahigen Homologen ist in den ungeradzahigen Kristallstrukturen nicht vorhanden. Dieser Unterschied ermöglicht den Endgruppen der geraden Vertreter relativ dichter zu packen und führt auch zu den attraktiveren intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Halogenatomen in beiden Reihen (vgl. Kapitel 4.5.2). Daher stellt sich hier die Frage, warum das 1,6-Diiodhexan ohne Verschiebung wie ein ungerades kristallisiert?

Abbildung 4-54 zeigt die berechneten Parallelepipedvolumina der Methylen-  $V_{CH}$  und Endgruppen  $V_{CX}$  ( $X = Br, I$ ) der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- sowie  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane. Die regelmäßigen Trends der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane wurden stellvertretend im Hinblick auf die vorliegende Schmelzpunktalternanz der

beiden Serien in Kapitel 4.4.2 bereits ausführlich diskutiert. Die Volumina  $V_{CH}$  und  $V_{CX}$  der  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane alternieren vergleichbar, wobei das 1,6-Diiodhexan direkt als Packungsausreißer zu erkennen ist.

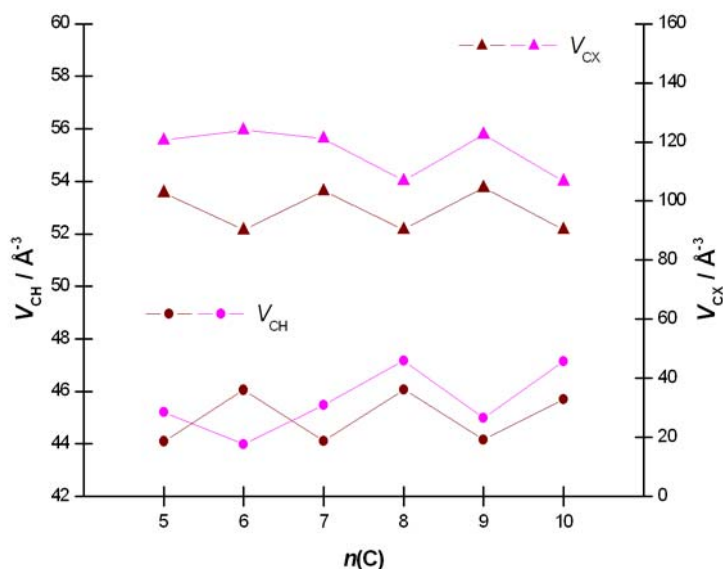


Abbildung 4-54: Verlauf der Parallelepipedvolumina  $V_{CH}$  und  $V_{CX}$  der  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(C)$ .

Aus dem einheitlichen Alternanzverhalten der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane lässt sich schließen, dass ein regulär kristallisierendes 1,6-Diiodhexan, wie das 1,6-Dibromhexan, keine Auffälligkeiten zeigen würde. Der direkte Vergleich der definierten Parallelepipedvolumina der Homologen verdeutlicht, dass die Realisierung des ungeraden Packungsmusters durch einen geraden Vertreter möglich ist.

Das Volumen des Kohlenwasserstoffgerüsts  $V_{CH}$  von **26** ist relativ kleiner als das Volumen von **16**. Die Volumina ihrer terminalen Gruppen  $V_{CX}$  verhalten sich gegenläufig. Dieses reziproke Verhältnis führt insgesamt dazu, dass sich die lokalen Packungsdichten der  $\text{CH}_2$ - und Endgruppen kompensieren können. Daher hat das 1,6-Diiodhexan die Wahl zwischen der Packung der geradzahligen Vertreter oder der Adaption seiner Kristallstruktur an die ungeraden Homologen. Um zu erkennen, welche der beiden diskutierten

Möglichkeiten letztlich die stabilere Kristallstruktur darstellt, wurden Gitterenergien<sup>†</sup> berechnet. In der Kristallpackung des 1,6-Dibromhexans erfolgte daher eine formale Substitution der Brom- durch Iodatome, wobei die entsprechenden Bindungslängen korrigiert wurden. Der Vergleich der Gitterenergien der realen Kristallstruktur von **26** mit der hypothetischen zeigt, dass die Packung des 1,6-Diiodhexans um 2,921 kJ/mol stabiler ist. Die geringe Differenz bestätigt dabei gleichzeitig, dass prinzipiell Polymorphie möglich sein sollte.

Die Analyse der Kristallpackung des 1,6-Diiodhexans im Vergleich zu den ungeraden Kristallstrukturen zeigt, dass die  $C_i$ -Symmetrie der geraden Moleküle zu einer leichten Neigung der Ketten aus ihrer horizontalen Anordnung führt, und dass diese anscheinend die Stabilität der realisierten Packung nicht beeinträchtigt. Unter Berücksichtigung, dass diese Packung sogar stabiler im Vergleich zu den sonst typischen Kristallstrukturen der geraden  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane ist, stellt sich nunmehr die Frage, warum schließlich nur das 1,6-Diiodhexan als einziger geradkettiger Vertreter das Packungsmuster der ungeraden Homologen realisiert, wenn dadurch eine stabilere Gitterenergie erreicht werden kann?

Die folgende Abbildung stellt die Seitenansicht der Molekülebenen des 1,6-Diiodhexans dar. Die Ketten sind dabei so angeordnet, dass die Wasserstoffatome ihrer Methylengruppen in die Zwischenräume von zwei gegenüberstehenden Iodatomten aus den benachbarten Ebenen hineinragen.

---

<sup>†</sup> Die Gitterenergien, zur Vergleichbarkeit umgerechnet pro Molekül, wurden mit dem Programmpaket Cerius<sup>2</sup> V3.8 berechnet.<sup>[71]</sup> Die experimentellen Koordinaten dienten als Startparameter, wobei das Modul *Crystal Packer* mit dem implementierten Dreiding II Kraftfeld zur Minimalisierung der Kristallstrukturen verwendet wurde, um die Gitterenergien zu erhalten.

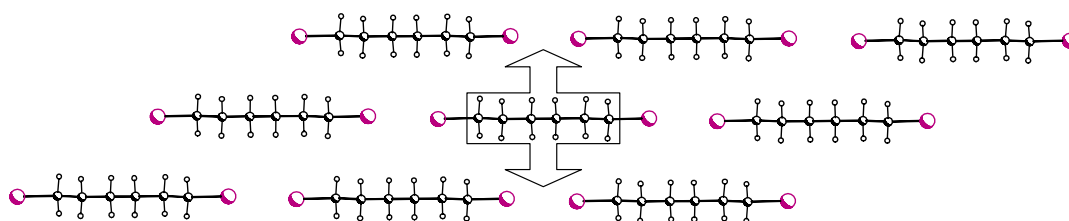


Abbildung 4-55: Relative Orientierung der Molekülschichten in der Kristallstruktur von **26**. Die eingezeichneten Pfeile verdeutlichen die optimale Stapelung der Moleküle. Blickrichtung parallel zur  $(10\bar{3})$ -Ebene.

Wenn weitere Homologe, wie beispielsweise das 1,8-Diiodoctan oder 1,10-Diioddecan, wie ein ungerader Vertreter packen würden, wäre damit eine vergleichbare Orientierung der Molekülebenen, wie in Abbildung 4-55 dargestellt, verbunden. Allerdings verändert sich mit Zunahme der Kettenlänge die Verschiebung der Schichten zueinander. Abbildung 4-56 zeigt die relative Orientierung der Molekülebenen in der Kristallstruktur des 1,7-Diiodheptans **27**.

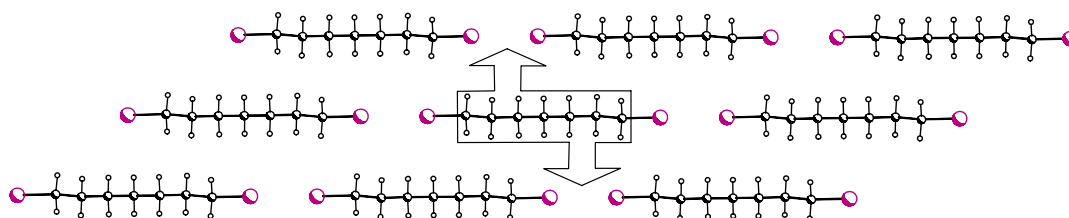


Abbildung 4-56: Relative Orientierung der Molekülschichten in der Kristallstruktur von **27**. Die Pfeile veranschaulichen, dass eine Stapelung der Moleküle wie in der Kristallpackung von **26** nicht möglich ist (vgl. Abbildung 4-55). Blickrichtung parallel auf die  $(10\bar{3})$ -Ebene.

Wie in der Kristallstruktur des 1,6-Diiodhexans liegt in der Kristallpackung von **27** die charakteristische Anordnung der Molekülebenen der ungeraden Vertreter vor. Die Längenzunahme um eine Methylengruppe ( $1,268 \text{ \AA}$ ) führt jedoch bereits beim 1,7-Diiodheptan dazu, dass nicht sämtliche Wasserstoffatome eines Moleküls in die von den Iodatomen aufgespannten

supramolekularen Lücken hineinpassen. Daraus resultiert eine längere Distanz  $d_{\text{inter}}$  im Vergleich zu den Abständen zwischen den Schichten in der Kristallstruktur von **26**<sup>†</sup>.

Jetzt wird verständlich, dass der Tausch des Packungsmotivs von gerade zu ungerade, wie im Fall des 1,6-Diiodhexans, mit seiner Fähigkeit zusammenhängt eine Art Mauerwerkstruktur zu realisieren, die *Kitaigorodskis* Prinzip Ausbuchtung ragt in Einbuchtung<sup>[8]</sup>, in Perfektion erfüllt. Der Vergleich mit der Ebenenanordnung des 1,7-Diiodheptans zeigt, dass das Kohlenwasserstoffgerüst der höheren Homologen zu lang ist, um eine ähnlich kompakte Anordnung zu verwirklichen. Die Wasserstoffatome, die nicht in die Zwischenräume hineinragen können, weisen daher eine nahezu lineare Orientierung zu den H-Atomen der Moleküle aus den benachbarten Ebenen auf, was zu relativ längeren Distanzen führt.

Letztlich ist nur das 1,6-Diiodhexan, im Gegensatz zu den längeren geradkettigen Vertretern in der Lage, die Kristallpackung der ungeraden Homologen optimal zu realisieren, um damit die stabilere Gitterenergie zu erreichen.

---

<sup>†</sup> Wie in Kapitel 4.3.2 geschildert, werden die Distanzen  $d_{\text{inter}}$  durch die Berechnung der  $d_{\text{hkl}}$ -Werte der kristallographischen Ebenen, auf denen die Moleküle liegen, bestimmt. Die Abstände zwischen den Molekülschichten betragen für das 1,6-Diiodhexan  $d_{\text{inter}} = 3,87 \text{ \AA}$  und für das 1,7-Diiodheptan  $d_{\text{inter}} = 3,90 \text{ \AA}$ .

#### 4.6.2 1,9-Diiodnonan

Die Packungen der ungeradzahligen  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane weisen untereinander ab einer Kohlenstoffanzahl von  $n(\text{C}) = \text{fünf}$  identische Kristallstrukturen auf. Die isostrukturelle Anordnung der Moleküle innerhalb ihrer Schichten ist in sämtlichen Kristallstrukturen der ungeraden Homologen zu beobachten. Allerdings weisen die Molekülebenen mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen unterschiedliche Verschiebungen zueinander auf. Das unauffällige Verhalten der ungeraden Vertreter beider Reihen ist ebenso den kristallographischen Daten zu entnehmen. Die Homologen besitzen die Raumgruppe  $I2$  und beinhalten zwei Moleküle in ihren Elementarzellen. Die Kristallpackung des 1,9-Diiodnonans stellt einen Ausreißer innerhalb dieser regelmäßig kristallisierenden Homologen dar. Als einziger ungerader Vertreter kristallisiert das 1,9-Diiodnonan in der Raumgruppe  $C2/c$  mit einer bemerkenswert großen Zelle, in der sich 12 Moleküle befinden (vgl. Kapitel 4.4.1).

Die Frage ist, durch welche weiteren strukturellen Details sich die Kristallpackung des 1,9-Diiodnonans neben ihrer ungewöhnlichen Zellmetrik, im Gegensatz zu den vergleichbar packenden ungeraden  $\alpha,\omega$ -Diiod- und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen unterscheidet?

Die folgende Abbildung zeigt das Packungsmuster des 1,9-Diiodnonans **29** im Vergleich zum Motiv des 1,9-Dibromnonans **19**<sup>†</sup>. Die Strukturausschnitte veranschaulichen, dass eine identische Anordnung der Ketten in ihren Ebenen mit einer vergleichbaren Verknüpfung der Moleküle durch Hal...Hal-Kontakte des Typs II vorliegt. Die Stapelung der Moleküle von **29** entspricht daher dem typischen Packungsmuster der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Diiod- und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane.

---

<sup>†</sup> Um erkennen zu können, ob die Kristallstruktur des 1,9-Diiodnonans auch im Hinblick auf die angesprochene Verschiebung der Molekülschichten von den ungeraden Vertretern abweicht, bietet sich daher ein direkter Vergleich mit der Kristallpackung des 1,9-Dibromnonans an (vgl. Abbildung 4-58).

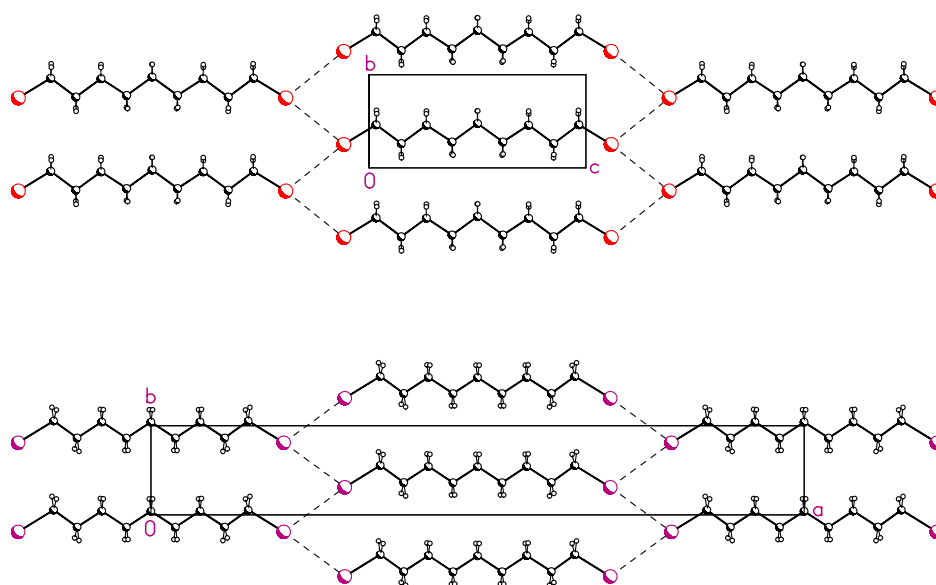


Abbildung 4-57: Realisierte Packungsmotive von **19** und **29**. Bemerkenswert ist die isostrukturelle Anordnung der Moleküle in ihren Ebenen. Die Ausschnitte der Kristallpackungen verdeutlichen auch, dass nur die  $b$ -Achse der beiden Elementarzellen mit  $\approx 4,6$  Å übereinstimmt. Die Länge dieser Achse entspricht dabei dem Abstand zwischen den Methylengruppen der Stapel. Oben: Blickrichtung senkrecht zur (004)-Ebene; unten: Blickrichtung senkrecht auf die  $(30\bar{1})$ -Ebene.

Weiterhin ist die relative Orientierung der Molekülschichten in den Kristallpackungen identisch. Das bedeutet, dass dieselbe Verschiebung der Ebenen in der Kristallstruktur des 1,9-Dibromnonans auch von der Packung des 1,9-Diodnonans realisiert wird (Abbildung 4-58).

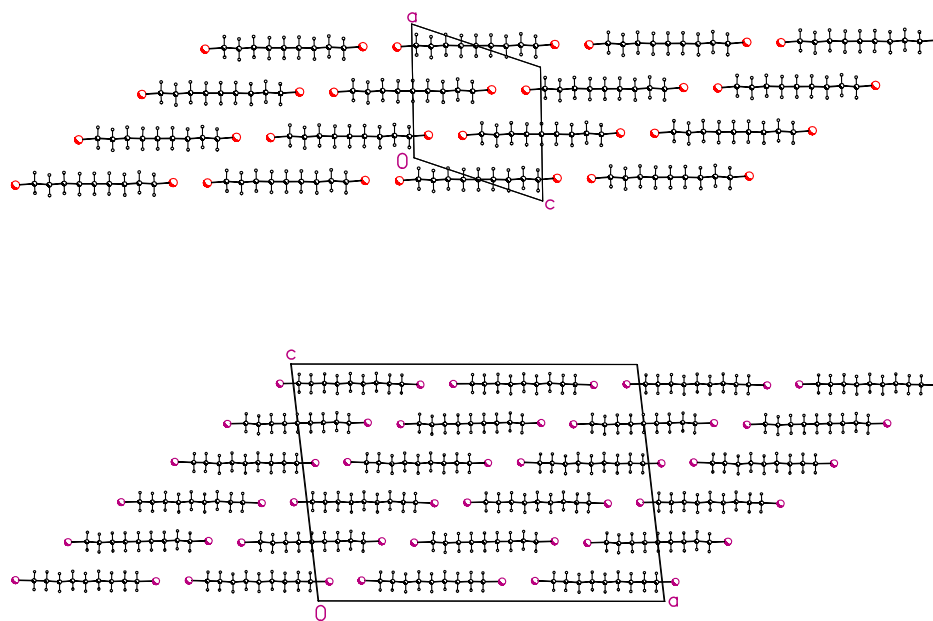


Abbildung 4-58: Relative Orientierung der Molekülschichten von **19** und **29**. Bemerkenswert ist die vergleichbare Stapelung der Moleküle aus benachbarten Ebenen in den jeweiligen Packungen. Die in den Strukturausschnitten dargestellten Zellen verdeutlichen dabei die unterschiedlichen  $a$ - und  $c$ -Achsen der beiden Kristallstrukturen. Oben: Blickrichtung parallel zur (004)-Ebene; unten: Blickrichtung parallel auf die  $(30\bar{1})$ -Ebene.

Die Rotation der gezeigten Packungsausschnitte um  $90^\circ$  entlang der Blickrichtung verdeutlicht noch einmal die relative Anordnung der Schichten in den beiden Kristallstrukturen (Abbildung 4-59). Die Orientierung der Molekülebenen ist in den beiden Kristallstrukturen prinzipiell vergleichbar. Daher ist das 1,9-Diiodnonan in der Auftragung der Parallelepipipedvolumina gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome nicht direkt als Ausreißer zu erkennen (vgl. Abbildung 4-54). Allerdings treten auch Unterschiede auf. Diese äußern sich durch die unterschiedliche senkrechte Verschiebung der Schichten zueinander. Die Ketten aus benachbarten Ebenen sind in der Kristallpackung von **29** dabei so angeordnet, dass ihre Wasserstoffatome in die von den  $\text{CH}_2$ -Gruppen gebildeten Lücken des nächsten Moleküls hineinragen können. Eine ähnliche kompakte Anordnung ist in der Kristallstruktur von **19** nicht zu finden. Die Wasserstoffatome der Moleküle



aus den angrenzenden Ebenen sind in der Kristallstruktur des 1,9-Dibromnonans gegenüberliegend orientiert.

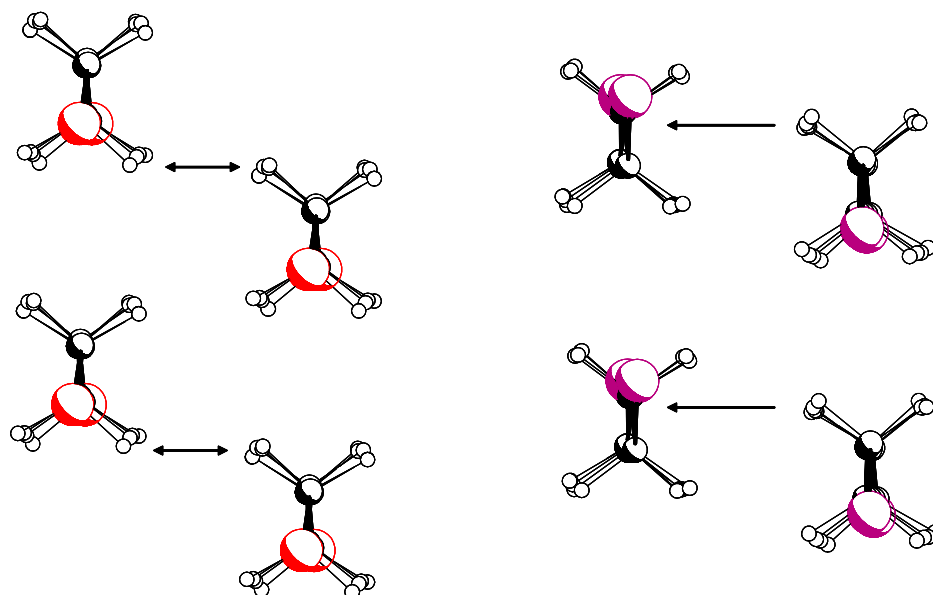


Abbildung 4-59: Anordnung der Ketten benachbarter Molekülebenen in den Kristallstrukturen von **19** und **29**. Die eingezeichneten Pfeile verdeutlichen die jeweilige Stapelung der Moleküle zwischen zwei Schichten. Ein vergleichbares Ineinandergreifen der Methylengruppen ist aufgrund der unterschiedlichen Verschiebung der Ebenen nicht möglich. Links: Blickrichtung parallel zur (004)-Ebene; rechts: Blickrichtung parallel auf die (30 $\bar{1}$ )-Ebene.

Weiterhin unterscheiden sich die Ketten hinsichtlich der Orientierung ihrer C–Hal-Bindungsvektoren. In der Kristallstruktur des 1,9-Diodnonans sind die C–I-Vektoren der Moleküle angrenzender Schichten alternierend nach oben bzw. unten ausgerichtet, während in der Packung des 1,9-Dibromnonans die Vektoren der C–Br-Bindungen ausschließlich in einer Richtung orientiert sind. Diese strukturellen Abweichungen der Kristallpackungen spiegeln sich in den Raumgruppen wider. In der Kristallstruktur von **29** sind die Moleküle aus benachbarten Ebenen über Inversionszentren miteinander verknüpft; dies steht im Gegensatz zu den Ketten in der Packung von **19**, die über eine Translation miteinander verbunden sind.

Die Analyse der Kristallstruktur des Ausreißers 1,9-Diodnonan im Vergleich zu der Packung des 1,9-Dibromnonans zeigt, dass sich die Festkörperstrukturen lediglich durch eine senkrechte Verschiebung ihrer Molekülebenen, sowie der Ausrichtung ihrer C–Hal-Bindungsvektoren unterscheiden. Doch welche Auswirkungen haben diese Unterschiede auf die intermolekularen Wechselwirkungen der beiden Kristallpackungen?

Die folgende Abbildung verdeutlicht, dass in der Kristallstruktur von **19** keine repulsiven H···H-Kontakte ( $d = 1,936 \text{ \AA}$ ) wie in der Packung von **29** auftreten<sup>†</sup>, sondern attraktive C–H···I-Kontakte ( $d = 3,136 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 164,60^\circ$ ).

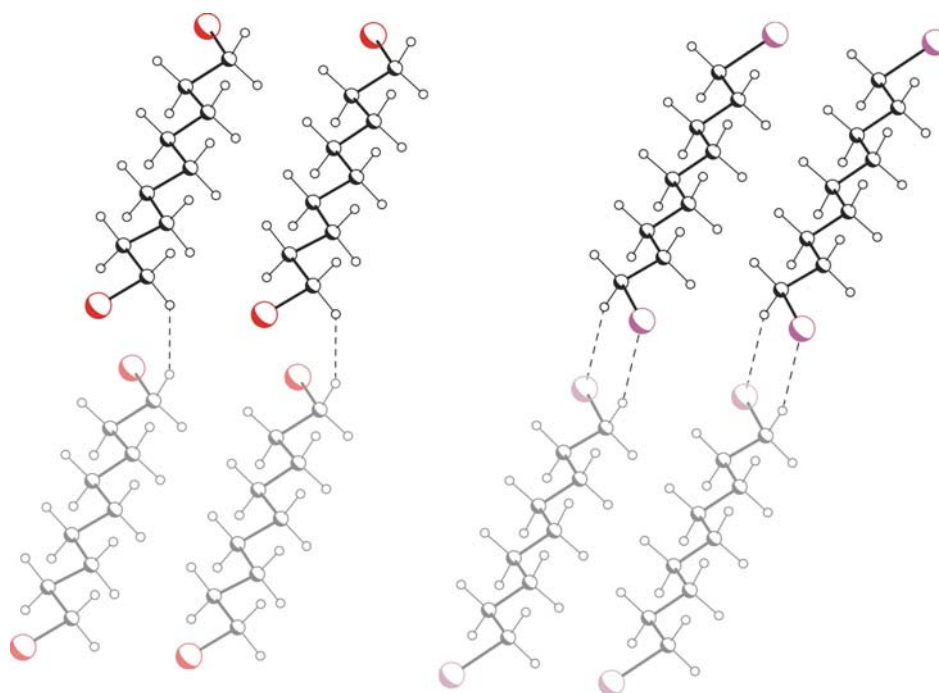


Abbildung 4-60: Zum Vergleich der intermolekularen Kontakte zwischen den Molekülebenen von **29** und **19**.

Aus den Strukturausschnitten ist ersichtlich, dass der in Abbildung 4-59 gezeigte Wechsel der C–Hal-Bindungsvektoren in der Kristallpackung von **29**

---

<sup>†</sup> Die in Abbildung 4-60 dargestellten H···H-Kontakte des 1,9-Dibromnonans sind in allen regelmäßig kristallisierenden Packungen der ungeradzahligen  $\alpha,\omega$ -Diod- und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane zu finden und charakterisieren damit diesen Packungstyp (vgl. dazu Abbildung 4-36).

für die unterschiedlichen intermolekularen Kontakte verantwortlich ist. Die terminalen iodsubstituierten Methylengruppen der Moleküle aus angrenzenden Ebenen sind in der Kristallstruktur des 1,9-Dibromnonans so positioniert, dass sich die benachbarten Wasserstoff- und Iodatome gegenüberliegen und C–H $\cdots$ I-Kontakte ausbilden.

Die intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle in der Kristallpackung des 1,9-Dibromnonans und des 1,9-Diiodnonans werden in Form ihrer 2D *fingerprint plots* dargestellt (Abbildung 4-61).

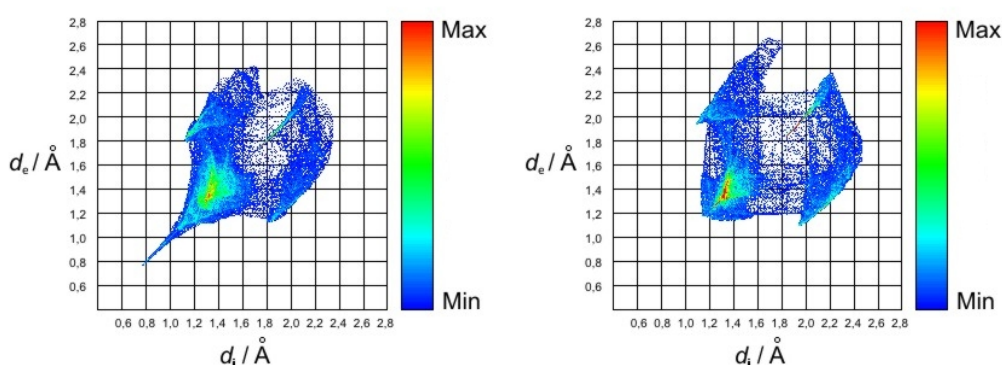


Abbildung 4-61: *Fingerprint plots* der Kristallstrukturen von **19** (links) und **29** (rechts).

Auffällig im 2D-Graph von **19** ist wiederum die ausgedehnte Spitze deren Endpunkt von den Distanzen  $d_i = d_e \approx 0,80 \text{ \AA}$  markiert wird. Diese repräsentiert H $\cdots$ H-Kontakte, wie sie in Abbildung 4-60 gezeigt werden und ist typisch für die ungeraden Vertreter (vgl. Abbildung 4-37). Die C–H $\cdots$ I-Kontakte sind in dem Diagramm von **29** dargestellt und lassen sich an den korrespondierenden Ästen mit den Distanzpaaren  $d_i = 1,98 \text{ \AA}$ ;  $d_e = 1,20 \text{ \AA}$  sowie  $d_i = 1,20 \text{ \AA}$ ;  $d_e = 1,98 \text{ \AA}$  identifizieren. Beide *fingerprint plots* unterscheiden sich weiterhin durch die Quantität und Qualität ihrer Bereiche ab  $d_i = d_e \approx 1,40 \text{ \AA}$ . Diese charakteristische Region spiegelt die lineare C–H $\cdots$ H–C-Orientierung der Ketten in ihren Kristallpackungen wider. Die voneinander abweichenden Bereiche in den beiden 2D-Graphen können auf die unterschiedlichen Anordnungen der Molekülschichten zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 4-59). Vergleichbar sind die beiden Diagramme hingegen durch ihre Bereiche auf den jeweiligen Diagonalen

(**19**:  $d_i = d_e \approx 1,85 - 2,00 \text{ \AA}$ ; **29**:  $d_i = d_e \approx 1,98 - 2,20 \text{ \AA}$ ). Diese sind in rot und türkisfarben gekennzeichnet, und reflektieren die in den Kristallpackungen des 1,9-Diodnonans und 1,9-Dibromnonans gemeinsam auftretenden Hal...Hal-Kontakte.

Die *fingerprint plots* belegen, dass die subtilen Unterschiede ihrer Kristallpackungen mit unterschiedlichen intermolekularen Kontakten verbunden sind, die sich in ihren berechneten Gitterenergien äußern.

Das Ausnahmeverhalten des 1,9-Diodnonans im Vergleich zum 1,9-Dibromnonan ist daher anhand seiner Gitterenergie zu identifizieren. Der Ausreißer packt als einziger ungerader Vertreter seiner Reihe relativ *stabiler* als seine geradkettigen Nachbarn. Die Gitterenergie des regelmäßig kristallisierenden 1,9-Dibromnonans verhält sich dagegen unauffällig. Wie zu erwarten, ist  $\Delta H_G$  von **19** *weniger stabil* im Vergleich zu der Gitterenergie seiner Nachbarn 1,8-Dibromdoctan und 1,10-Dibromdecan (Abbildung 4-2).

Da die Gitterenergien einer homologen Reihe wiederum mit ihren Schmelzpunkten korreliert sind, ist die Abweichung der Gitterenergie von **29** innerhalb des ansonsten regelmäßigen Trends der  $\alpha,\omega$ -Diodalkane unverständlich. Daher stellt sich die Frage: Kann das 1,9-Diodnonan eine Kristallpackung wie das 1,9-Dibromnonan realisieren und damit auch die Korrelation von Schmelzpunkt und Gitterenergie gewährleisten?

Wenn es eine Kristallpackung des 1,9-Diodnonans entsprechend der Struktur des 1,9-Dibromnonans geben sollte, wäre diese Festkörperstruktur energetisch weniger stabil als die experimentell gefundene Packung von **29** und würde eine polymorphe Form des 1,9-Diodnonans darstellen<sup>†</sup>. Dieses Polymorph sollte sich daher in einem lokalen Minimum befinden, das jedoch im Vergleich zu der realen Kristallpackung höher liegt. Zur Überprüfung dieser Annahme werden zwei hypothetische Kristallstrukturen des

---

<sup>†</sup> Das 1,9-Diodnonan konnte nur durch schnelles Abkühlen kristallisiert werden (vgl. Kapitel 3). *Desiraju* berichtet, dass diese Vorgehensweise zu Kristallpolymorphen führen kann.<sup>[76]</sup> Dies bestärkt die Vermutung, dass eine weitere Form von 1,9-Diodnonan existieren könnte.

1,9-Diodnonans herangezogen, die sämtliche strukturellen Details der Kristallpackung des 1,9-Dibromnonans wiedergeben. Als Ausgangspunkt für die erste hypothetische Kristallstruktur (Hypo 1) dient die Packung des 1,9-Dibromnonans, in der die Brom- durch die Iodatome unter der Berücksichtigung der entsprechenden C–I-Bindungslängen ausgetauscht werden. Die zweite hypothetische Kristallstruktur (Hypo 2) wird theoretisch berechnet<sup>†</sup>. Tabelle 4-7 zeigt die Zelldaten der beiden Kristallpackungen.

Tabelle 4-7: Kristallographische Daten der hypothetischen Packungen von **29**.

	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
Hypo 1	11,368	4,653	11,490	90,00	109,60	90,00	2
Hypo 2	13,027	4,631	11,509	90,00	120,82	90,00	2

Anschließend werden die Gitterenergien<sup>‡</sup> der beiden hypothetischen Kristallstrukturen, sowie der experimentell gefundenen Packung berechnet. Bei der Minimalisierung der Gitterenergien sind dabei die Zellparameter der drei monoklinen Packungen mit Ausnahme des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Winkels variabel.

Falls die beiden hypothetischen Kristallstrukturen auch energetisch vergleichbar sind, sollten ihre berechneten Gitterenergien identisch sein, d.h. beide Packungen sollten in dasselbe lokale Minimum fallen. Auch ihre Elementarzellen dürfen sich dabei nicht unterscheiden. Die reale Kristallstruktur sollte dahingegen ein tieferes Minimum aufweisen und im Vergleich

<sup>†</sup> Für die Kristallstrukturvoraussage wurde das Programm FlexCryst verwendet.<sup>[28]</sup> Um eine Kristallstruktur zu erhalten, die der Packung des 1,9-Dibromnonans entspricht, liegen den Berechnungen Restriktionen zugrunde. Diese wurden aus den kristallographischen Daten der regelmäßig kristallisierenden ungeraden  $\alpha,\omega$ -Diod- und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane abgeleitet.

<sup>‡</sup> Die Gitterenergien wurden mit dem Programmpaket Cerius<sup>2</sup> V3.8 berechnet.<sup>[71]</sup>

zu den berechneten hypothetischen Packungen andere Zelldaten ergeben. Die Ergebnisse der Berechnungen werden in der Tabelle 4-8 aufgeführt.

Tabelle 4-8: Kristallographischen Daten der hypothetischen Packungen sowie der realen Kristallstruktur von **29** nach ihrer Minimalisierung.

	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$	$\Delta H_G / \text{kJ mol}^{-1}$
Hypo 1/2 <sub>min.</sub>	13,074	4,532	11,878	90,00	119,62	90,00	2	-40,649
Real <sub>min.</sub>	34,140	4,559	23,656	90,00	96,67	90,00	12	-42,216

Wie aus den Daten ersichtlich, wird die Annahme bekräftigt, dass durch die Berechnungen beide hypothetischen Strukturen des 1,9-Diodnonans ein gemeinsames lokales Minimum mit identischen Zelldaten (vgl. Tabelle 4-7) realisieren. Die Minimalisierung der drei Kristallstrukturen zeigt außerdem, dass die reale Packung relativ stabiler ist als die der hypothetischen. Die berechneten Gitterparameter der realisierten Festkörperstruktur weisen dabei nur geringe Abweichungen zu den experimentell erstellten Zelldaten auf, was darauf hindeutet, dass die beobachtete Packung des 1,9-Diodnonans das globale Minimum darstellt (vgl. Tabelle 4-6).

Das Auftreten eines lokalen Minimums bestätigt, dass prinzipiell eine weitere Kristallstruktur des 1,9-Diodnonans auftreten könnte. Diese Packung, isostrukturell zum 1,9-Dibromnonan, gewährleistet durch ihre relativ höhere Gitterenergie damit auch die angesprochene Korrelation zwischen den Schmelzpunkten und den Gitterenergien. Allerdings können letztlich nur Experimente beweisen, ob eine weitere polymorphe Form des 1,9-Diodnonans existiert.

## 4.7 Diskussion der kurzkettigen $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane

Mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen werden die Eigenschaften der Kristallpackungen von homologen Reihen durch die Wechselwirkungen der Methylengruppen bestimmt. Entscheidend für die Festkörperstrukturen der kurzkettigen  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane ist hingegen der relativ größere Einfluss der unterschiedlichen Endgruppen auf ihre Kristallstrukturen. Daher realisieren die Anfangsglieder der drei Reihen unregelmäßige Kristallstrukturen im Vergleich zu ihren längeren Vertretern (vgl. Kapitel 4.3.1 und 4.4.1).

Polymorphie ist bei Molekülen der vorliegenden Größenordnung ein weit verbreitetes Phänomen. Eine Untersuchung, in deren Zentrum die Festkörpereigenschaften einer Substanzreihe stehen, kann daher nicht ohne eine Diskussion polymorphen Verhaltens erfolgen.

Mittels einer CSD-Studie wurde von *Desiraju* festgestellt, dass das Auftreten polymorpher Kristallstrukturen von organischen Verbindungen im Zusammenhang mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome steht<sup>†</sup>.<sup>[77]</sup> Die Verteilung der gefundenen Kristallmodifikationen im Verhältnis zur ihrem Kohlenstoffgehalt ist dabei über einen weiten Bereich konstant. Allerdings sind zwischen  $C_1$  und  $C_9$  verstärkt polymorphe Festkörper in der CSD registriert, wobei  $C_1$  und  $C_2$  die größte Anzahl an Polymorphen aufweisen. Für 219  $C_1$ -Einträge sind 29 polymorphe Formen bekannt und unter den 620  $C_2$ -Strukturen sind 52 Polymorphe zu finden. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass speziell für Verbindungen mit einem geringen Kohlenstoffanteil die Wahrscheinlichkeit zunimmt polymorphe Formen zu bilden.

---

<sup>†</sup> Zur Vergleichbarkeit wird die Anzahl der Polymorphe normiert angegeben. Die unterschiedliche Quantität der registrierten Kristallstrukturen im Verhältnis zu ihrer Kohlenstoffanzahl wird dabei berücksichtigt.

### 4.7.1 Dihalogenmethan

Bisher wurde nur eine Kristallstruktur des Dichlormethans gefunden, das in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* kristallisiert.<sup>[78]</sup> Auch durch kombinierte Raman und IR-spektroskopische Untersuchungen konnte kein weiteres Polymorph identifiziert werden.<sup>[79]</sup> Tabelle 4-9 zeigt die kristallographisch bestimmten Zelldaten des Dichlormethans.

Tabelle 4-9: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten des Dichlormethans.

REFCODE	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
DCLMET10	<i>Pbcn</i>	4,294	8,138	9,492	90,00	90,00	90,00	4

Im Fall des Dibrommethans entsteht beim Abkühlen eine metastabile, nicht isolierbare Form, die durch Tempern in eine stabilere Modifikation übergeht.<sup>[80]</sup> Von dieser konnte eine Kristallstruktur erhalten werden, deren Zellmetrik in der Tabelle 4-10 zusammengefasst wird.<sup>[81]</sup> Neutronenpulverexperimente mit anschließender Strukturverfeinerung an  $\text{CDBr}_2$  können diese Form des Dibrommethans bestätigen.<sup>[82]</sup>

Tabelle 4-10: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten des Dibrommethans.

REFCODE	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
DBRMET10	<i>C2/c</i>	12,239	4,459	15,212	90,00	113,54	90,00	8

Von Diiodmethan sind im Gegensatz zu den anderen beiden Methanderivaten drei Modifikationen bekannt. Form I wird durch Kühlung unter  $5,85^\circ\text{C}$  erhalten. Durch weiteres langsames Abkühlen wandelt sich



diese Modifikation bei  $-15,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  reversibel in Form II um. Wird allerdings schnell unter  $-73,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, so ist eine metastabile Form zu erhalten, die sich bei  $-223,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  in die ebenfalls metastabile Form III umwandelt.<sup>[83]</sup> Die Zellparameter der Kristallmodifikationen des Diiodmethans werden in folgender Tabelle aufgeführt. Die Form II stellt dabei das stabilste Polymorph dar.<sup>[82]</sup>

Tabelle 4-11: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der polymorphen Kristallstrukturen des Diiodmethans.

REFCODE	Form	RG	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/^{\circ}$	$\beta/^{\circ}$	$\gamma/^{\circ}$	Z
DIMETH01	I	<i>C2/c</i>	13,218	4,548	15,980	90,00	113,14	90,00	8
DIMETH02	II	<i>Fmm2</i>	7,231	12,991	4,721	90,00	90,00	90,00	4
DIMETH06	III	<i>C2/c</i>	13,046	4,575	15,481	90,00	109,88	90,00	8

Die Packungen der kürzesten Homologen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane werden stellvertretend durch ihre Zelldaten repräsentiert. Dabei ist bemerkenswert, dass eine orthorhombische Kristallstruktur, wie sie von Dichlormethan realisiert wird, ebenfalls unter den Polymorphen des Diiodmethans (Form II) zu finden ist. Die isostrukturellen Formen I und III des Diiodmethans sind hingegen mit der Struktur des Dibrommethans identisch.<sup>[84]</sup> *Powell et al.* ging der Frage nach, ob nicht auch von dem Dibrommethan, wie von den anderen beiden Methanderivaten, eine orthorhombische Modifikation existieren könnte. Diese sollte isostrukturell zu der Form II des Diiodmethans sein und wäre damit stabiler als die bereits gefundene Struktur des Dibrommethans. Durch eine Kristallstrukturvoraussage konnte *Powell* eine hypothetische orthorhombische Form des Dibrommethans berechnen, deren Stabilität größer ist als die der realisierten monoklinen Modifikation.<sup>[82]</sup>

Das Zusammenspiel der intermolekularen Wechselwirkungen der Methylen- und Endgruppen ist für die Packungen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane struktur-

bestimmend. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitel erwähnt, überwiegt der Einfluss der Endgruppen auf die Kristallstrukturen der kurzkettigen Homologen. Gitterenergieberechnungen von *Kawaguchi* zeigen, dass sich dabei die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Halogenatome in den Kristallstrukturen der kürzesten Homologen signifikant voneinander unterscheiden. Die Beiträge nehmen ausgehend von Dichlormethan über das Dibrom- zum Diiodmethan ab, wobei die Anteile der beiden Letzteren miteinander vergleichbar sind. *Kawaguchi* vermutet daher, dass durch die unterschiedlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen das Kristallisationsverhalten der kürzesten  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane beeinflusst wird.<sup>[78]</sup>

#### 4.7.2 1,2-Dihalogenethan

Die Zelldaten der beiden bekannten Kristallmodifikationen des 1,2-Dichlorethans werden in Tabelle 4-12 wiedergegeben. Die Kristallstrukturen DCLETH<sup>[85]</sup> und DCLETH02<sup>[86]</sup> sind identisch<sup>†</sup> und repräsentieren daher gemeinsam die Form II. Bis zu einer Temperatur von -96,50 °C liegt Form I vor und geht bei weiterer Abkühlung in die Form II über.<sup>[87]</sup>

Tabelle 4-12: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der polymorphen Kristallstrukturen des 1,2-Dichlorethans.

REFCODE	Form	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
DCLETH01	I	$P2_1/c$	5,040	5,560	8,000	90,00	109,50	90,00	2
DCLETH	II	$P2_1/c$	4,660	5,420	7,880	90,00	103,50	90,00	2
DCLETH02	II	$P2_1/c$	4,818	5,349	8,149	90,00	102,26	90,00	2

<sup>†</sup> An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass allerdings die Wasserstoffpositionen in der Packung DCLETH im Gegensatz zu DCLETH02 nicht lokalisiert werden konnten.

Von 1,2-Dibromethan werden ebenfalls zwei Modifikationen gefunden. Durch Abkühlen wandelt sich Form I bei  $-23,60\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form II um. Die kristallographischen Daten der Polymorphe werden in der folgenden Tabelle dargestellt.<sup>[88]</sup> Da ausschließlich die Zelldaten der Form II aus der Literatur bekannt sind wird von diesem Polymorph eine theoretische Kristallpackung unter der Berücksichtigung der experimentell gefunden Zellparameter berechnet<sup>†</sup>.

Tabelle 4-13: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der polymorphen Kristallstrukturen des 1,2-Dibromethans.

REFCODE	Form	RG	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/^{\circ}$	$\beta/^{\circ}$	$\gamma/^{\circ}$	$Z$
—	I	$P2_1/c$	5,340	5,750	8,470	90,00	108,30	90,00	2
—	II	$P2_1/c$	8,130	13,280	4,570	90,00	103,30	90,00	4

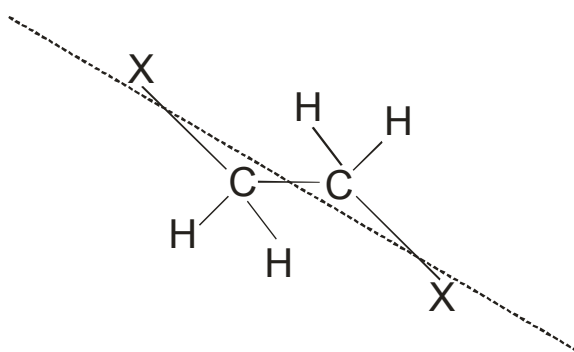
Das 1,2-Diodethan kristallisiert im Vergleich zu den beiden anderen Ethanderivaten wiederum in zwei unterschiedlichen Modifikationen aus. Ausgehend von der Form I wird die Form II durch weiteres Abkühlen erhalten. Die Umwandlungstemperatur der Polymorphe liegt bei  $-23,60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Zellparameter der beiden Formen sind in der CSD registriert und werden in Tabelle 4-14 aufgeführt.<sup>[89;90]</sup> Da von der Struktur ZZZFHE lediglich die Positionen der Iodatome bestimmt werden konnten, wurde in einer vorausgegangenen Arbeit eine Redetermination der Form II durchgeführt, deren Zelldaten ebenfalls in Tabelle 4-14 gezeigt werden.<sup>[24]</sup>

<sup>†</sup> Die Berechnungen wurden, wie bei der Kristallstrukturvoraussage des 1,9-Diodnonans (Hypo 2), mit dem Programm FlexCryst durchgeführt.<sup>[28]</sup>

Tabelle 4-14: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der polymorphen Kristallstrukturen des 1,2-Diodethans.

REFCODE	Form	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
ZZZOWC	I	$Bmab$	7,582	12,897	5,810	90,00	90,00	90,00	4
ZZZFHE	II	$P2_1/n$	4,768	12,897	4,784	90,00	105,08	90,00	2
—	II	$P2_1/n$	4,590	12,881	4,723	90,00	104,61	90,00	2

Von den drei Hochtemperaturmodifikationen (Form I) der Ethanderivate sind ausschließlich die Positionen ihrer Halogenatome bekannt, da eine Rotationsfehlordnung der Methylengruppen um die Molekülhauptachse in den Kristallpackungen vorliegt (Abbildung 4-62). Die terminalen Gruppen der Moleküle in den Kristallstrukturen der Form I befinden sich dabei in der *trans*-Konformation.<sup>[91;92]</sup>

Abbildung 4-62: Darstellung der Molekülhauptachse der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenethanderivate (X = Cl, Br, I).

Dieser Fehlordnungstyp ist nicht ausschließlich bei den Hochtemperaturmodifikationen der hier diskutierten Ethanderivate zu finden. Aus der Literatur ist bekannt, dass auch die Homologen ihrer Stammverbindung wie das Ethan<sup>[93;94]</sup> und *n*-Butan<sup>[95]</sup> unterhalb ihres Schmelzpunkts rotationsfehlgeordnet sind (Abbildung 4-63).

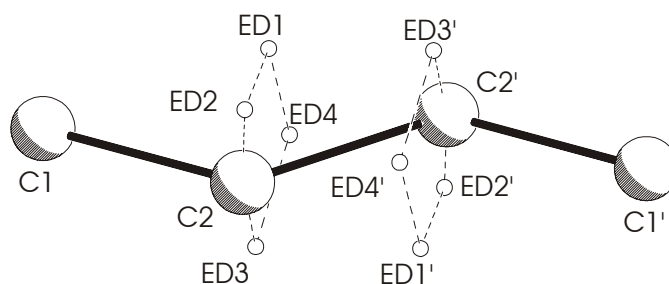


Abbildung 4-63: Rotationsfehlordnung am Beispiel des *n*-Butans. Die Positionen der vier höchsten Restelextronendichten werden durch ED1 - ED4 gekennzeichnet.<sup>[22]</sup>

Die Kristallstrukturen der Form I des 1,2-Dichlor- und 1,2-Dibromethans weisen im Gegensatz zu der orthorhombischen Elementarzelle des 1,2-Diodmethans monokline Zellen auf. Da auch die Zelldaten der beiden monoklinen Hochtemperaturphasen miteinander übereinstimmen, geht *Spice et al.* davon aus, dass die Kristallpackungen der Chlor- und Bromderivate des Ethans strukturell identisch sind.<sup>[96]</sup>

Die geordneten Tieftemperaturphasen (Form II) der drei Ethanderivate kristallisieren gemeinsam in einem monoklinen Kristallsystem, allerdings mit unterschiedlichen Zelldaten. Damit stellt sich die Frage, ob die Kristallstrukturen der Form II vergleichbare Packungen aufweisen? Die folgenden Strukturausschnitte zeigen die charakteristischen Packungsmuster der Tieftemperaturmodifikationen.

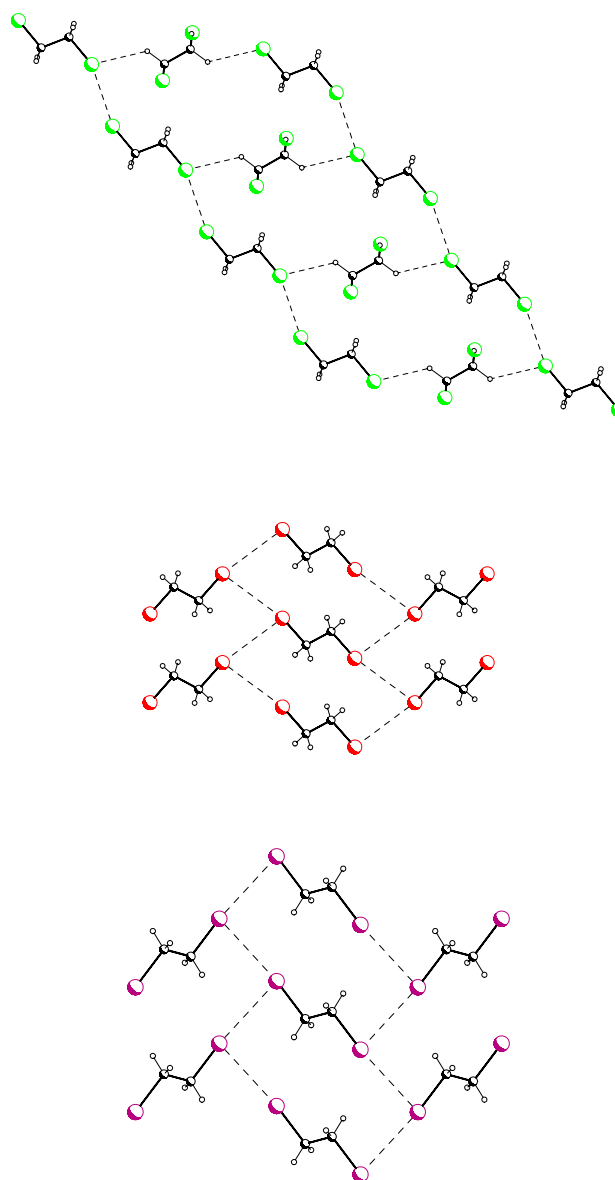


Abbildung 4-64: Packungsmotive der Tieftemperaturphasen von **2**, **12** und **22**. Bemerkenswert ist die isostrukturelle Anordnung der Moleküle in den Kristallpackungen des 1,2-Dibrom- und 1,2-Diodethans im Gegensatz zu dem realisierten Muster des 1,2-Dichlorethans. Oben: Blickrichtung senkrecht zur  $(\bar{2}22)$ -Ebene; Mitte: Blickrichtung senkrecht zur  $(100)$ -Ebene; unten: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{1})$ -Ebene.

Abbildung 4-64 veranschaulicht, dass die Kristallpackung der Form II des 1,2-Dichlorethans sich deutlich von den Kristallstrukturen der beiden anderen Tieftemperaturmodifikationen unterscheidet. Die Moleküle sind dabei über

C–H $\cdots$ Cl- ( $d = 2,887 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 129,74^\circ$ ) und Cl $\cdots$ Cl-Kontakte des Typs I miteinander verknüpft, während die Moleküle der Brom- und Iodderivate des Ethans in ihren Stapelebenen Hal $\cdots$ Hal-Kontakte des Typs II ausbilden. Dieser Befund ist nicht verwunderlich, da die C–H $\cdots$ Cl-Kontakte im Vergleich zu den C–H $\cdots$ Br- und C–H $\cdots$ I-Kontakten als relativ stärker eingestuft werden (vgl. Kapitel 4.2.2). Die Untersuchung der Kristallpackungen der Form II zeigt letztlich, dass lediglich zwei der drei Tieftemperaturphasen vergleichbar sind.

### 4.7.3 1,3-Dihalogenpropan

Die Zelldaten der Propanderivate aus den Reihen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane werden in Tabelle 4-4 dargestellt. 1,3-Dichlor- und 1,3-Dibrompropan kristallisieren isomorph mit zwei unabhängigen Molekülen in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$ . Das 1,3-Diodpropan erstarrt hingegen in einem monoklinen Kristallsystem mit  $I2/a$ -Symmetrie und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Tabelle 4-15: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenpropanderivate.

Verbindung	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	$Pca2_1$	9,234	12,962	8,736	90,00	90,00	90,00	8
Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	$Pca2_1$	8,945	13,311	9,561	90,00	90,00	90,00	8
I(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> I	$I2/a$	11,759	4,593	12,162	90,00	100,90	90,00	4

Die Kristallpackungen der Propanderivate unterscheiden sich auch hinsichtlich der Konformation ihrer Endgruppen. Die jeweiligen Halogenatome des 1,3-Dichlor- und 1,3-Dibrompropan sind im Gegensatz zu den Iodatomen des 1,3-Diodpropan aus der Ebene ihrer Kohlenstoffatome herausgedreht. Die Chlor- und Bromatome sind dabei in Bezug auf der

Ebene des Kohlenwasserstoffgerüsts antiparallel angeordnet (Abbildung 4-65).

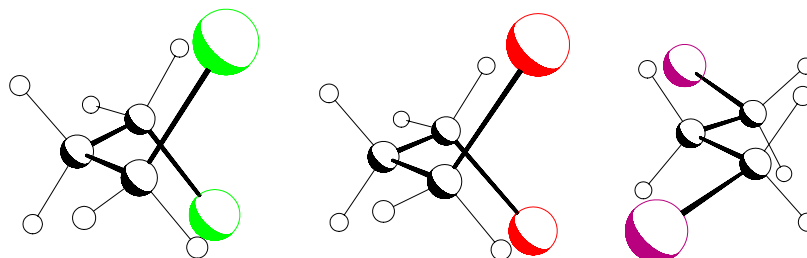


Abbildung 4-65: Konformationen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenpropanderivate in ihren Kristallstrukturen. Beispielhaft wird jeweils nur ein unabhängiges Molekül von **3** und **13** gezeigt.

Die Torsionswinkel  $\phi$  der drei Homologen werden in Tabelle 4-16 dargestellt und verdeutlichen, dass die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle in den Kristallpackungen des 1,3-Dichlor- und 1,3-Dibrompropans vergleichbare Diederwinkel ( $\phi \approx 60^\circ$ ) aufweisen. Die terminalen Gruppen der Ketten entsprechen damit der *gauche*-Konformation. Der Torsionswinkel des 1,3-Diiodpropans zeigt, dass lediglich eine geringe Abweichung von  $\phi = 180^\circ$  vorliegt. Die Moleküle weisen daher all-*trans*-Konformation auf.

Tabelle 4-16: Torsionswinkel  $\phi$  der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenpropanderivate in ihren Kristallstrukturen.

Verbindung	Atom	Torsionswinkel $\phi / ^\circ$ <sup>a</sup>
Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Cl1-C1-C2-C3-Cl2	61,06; 62,18
	Cl3-C4-C5-C6-Cl4	59,86; 64,62
Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	Br1-C1-C2-C3-Br2	60,98; 61,06
	Br3-C4-C5-C6-Br4	59,38; 61,12
I(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> I	I1-C1-C2-C1'-I1'	-172,18

<sup>a</sup> Für das 1,3-Dichlor- und 1,3-Dibrompropan entspricht der erste Winkel der Atome Hal1-C1-C2-C3 und der zweite C1-C2-C3-Hal2 usw.



Die strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden identischen Kristallstrukturen des 1,3-Dichlor- und 1,3-Dibrompropans im Vergleich zu der Kristallpackung des 1,3-Diiodpropans werden durch die folgenden Packungsausschnitte repräsentiert<sup>†</sup>.

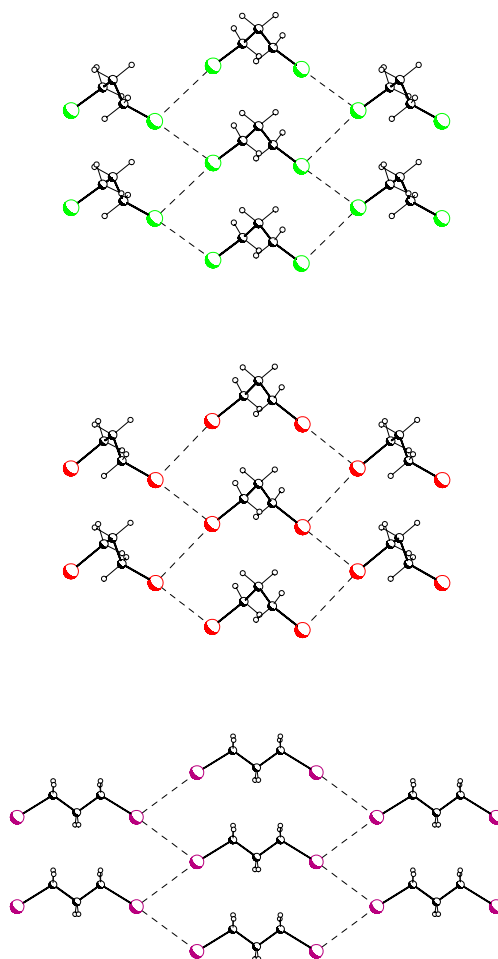


Abbildung 4-66: Realisierte Packungsmotive von **3**, **13** und **23**. Bemerkenswert ist die isostrukturelle Anordnung der Moleküle in den Kristallpackungen des 1,3-Dichlor- und 1,3-Dibrompropans, wobei die Ketten in der Kristallstruktur des 1,3-Diiodpropans eine vergleichbare Stapelung aufweisen. Oben und Mitte: Blickrichtung senkrecht zur (400)-Ebene; unten: Blickrichtung senkrecht zur (101)-Ebene.

<sup>†</sup> Der Vergleich der beiden isomorphen Kristallstrukturen mit der Packung des 1,3-Diiodpropans wird im Folgenden exemplarisch an dem 1,3-Dichlorpropan durchgeführt.

Das 1,3-Diiodpropan realisiert das typische Packungsmuster der ungeraden  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und Diiodalkane ab einer Kohlenstoffanzahl  $n(\text{C}) \geq \text{fünf}$  (vgl. Abbildung 4-33). Die Moleküle sind ohne Verschiebung entlang ihrer Längsachse innerhalb der Stapel angeordnet. Die Ketten aus benachbarten Säulen sind dabei über zweizählige Drehachsen miteinander verbunden. Die terminalen Gruppen weisen wiederum Hal $\cdots$ Hal-Kontakte des Typs II auf und verknüpfen damit die molekularen Stapeln.

In der Kristallstruktur des 1,3-Dichlorpropans packen die Moleküle ebenfalls in Stapeln mit einer vergleichbaren Anordnung. Die Ketten, die sich in den beiden äußeren Stapeln befinden, sind translationsäquivalent und entsprechen dem ersten Molekül der asymmetrischen Einheit. Die Ketten des mittleren Stapels sind dagegen dem zweiten unabhängigen Molekül zuzuordnen. Die Hal $\cdots$ Hal-Kontakte erfüllen dabei, wie in der Kristallstruktur des 1,3-Diiodpropans, den Anforderungen der Kontaktgeometrie des Typs II. Allerdings sind die Cl $\cdots$ Cl-Kontakte in diesem Fall nicht äquidistant. Ausgehend von den Molekülen, die sich in dem mittleren Stapel befinden, sind unterschiedliche Kontaktabstände zu den rechten und linken Nachbarmolekülen festzustellen. Die Verknüpfung der Stapel durch Cl $\cdots$ Cl-Kontakte mit unterschiedlichen intermolekularen Distanzen ist dabei auf die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit zurückzuführen. Zusätzlich sind in dieser Ansicht signifikante C–H $\cdots$ Cl-Kontakte<sup>†</sup> zwischen den gestapelten Ketten zu finden. Diese werden unter Beteiligung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffatomen der Methylengruppen gebildet, wobei auf die Darstellung der Kontakte in Abbildung 4-66 zugunsten der Anschaulichkeit verzichtet wird.

Die in Abbildung 4-67 gezeigten Projektionen veranschaulichen die Seitenansichten der Molekülebenen in ihren jeweiligen Kristallpackungen.

---

<sup>†</sup> Die Abstände der C–H $\cdots$ Cl-Kontakte sind wie bei den Cl $\cdots$ Cl-Kontakten aus den bereits diskutierten Gründen nicht äquidistant:

$$\begin{array}{llll} d_1 = 2,862 \text{ \AA}; \theta_1 = 158,23^\circ, & d_2 = 2,899 \text{ \AA}; \theta_2 = 125,15^\circ, & d_3 = 2,991 \text{ \AA}; \theta_3 = 123,70^\circ, \\ d_4 = 3,002 \text{ \AA}; \theta_4 = 115,25^\circ, & d_5 = 3,085 \text{ \AA}; \theta_5 = 129,71^\circ \end{array}$$

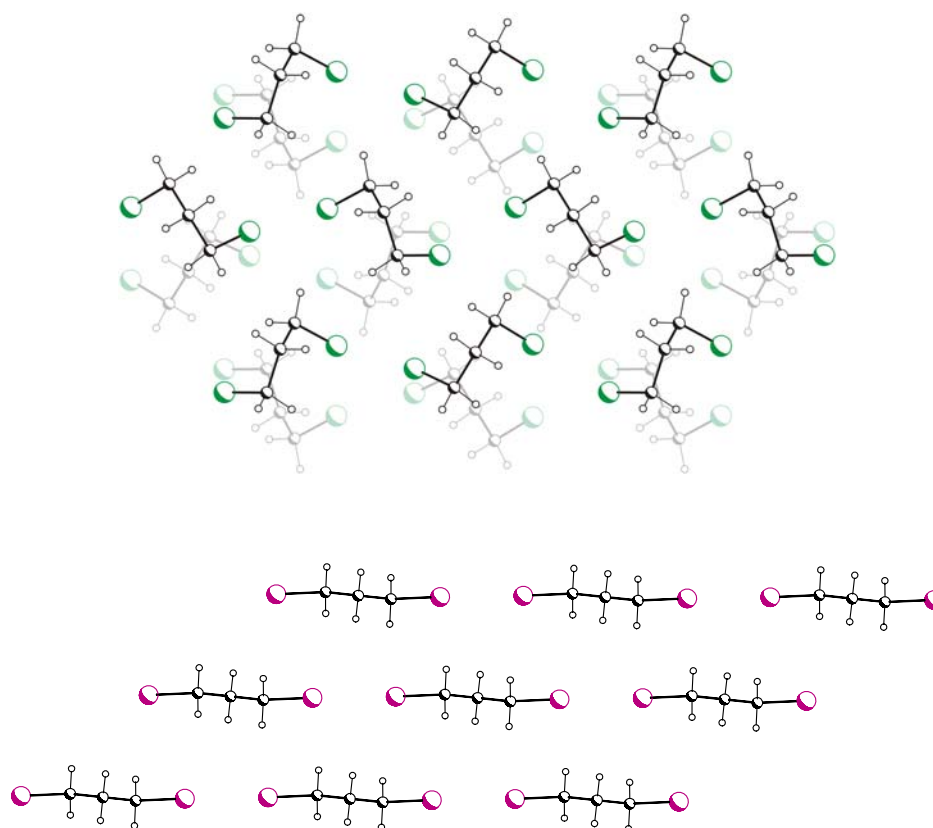


Abbildung 4-67: Relative Orientierung der Molekülschichten von **3** und **23**. Oben: Blickrichtung parallel zur (400)-Ebene; unten: Blickrichtung parallel zur (101)-Ebene.

Die Packungsausschnitte verdeutlichen, dass sich die Anordnungen der Moleküle in ihren Ebenen in den Kristallstrukturen des 1,3-Dichlorpropans im Vergleich zu der des 1,3-Diodpropans deutlich unterscheiden.

Die Orientierung der Molekülschichten des 1,3-Diodpropans ist vergleichbar mit der bekannten Ebenenanordnung der längeren ungeraden  $\alpha,\omega$ -Diodalkane (vgl. Abbildung 4-56). Die Verschiebung der Schichten führt zu einer ähnlich kompakten Stapelung der Moleküle aus benachbarten Ebenen, wie sie beim Ausreißer 1,6-Diodhexan beobachtet wird (vgl. Abbildung 4-55). Die Wasserstoffatome der Methylengruppen können dabei in die supra-

molekularen Lücken zwischen den Iodatomen der Moleküle aus den angrenzenden Schichten hineinragen.

In der Kristallpackung des 1,3-Dichlorpropans liegen die Ketten der horizontal verlaufenden Schichten auf einer Gleitspiegelebene, die sich ebenfalls auf (400) befindet. Die schattierten Moleküle stellen dabei die Ketten innerhalb eines Stapels dar, die hinter den hervorgehobenen Molekülen liegen. Innerhalb eines Stapels sind diese direkt benachbarten Moleküle durch die Gleitspiegelebene mit anschließender Translation um 0,5 miteinander verknüpft. Aus den in der Abbildung hervorgehobenen Molekülen lässt sich eine zweite Schicht definieren. Diese liegt in der (001)-Ebene und wird in Abbildung 4-68 dargestellt.

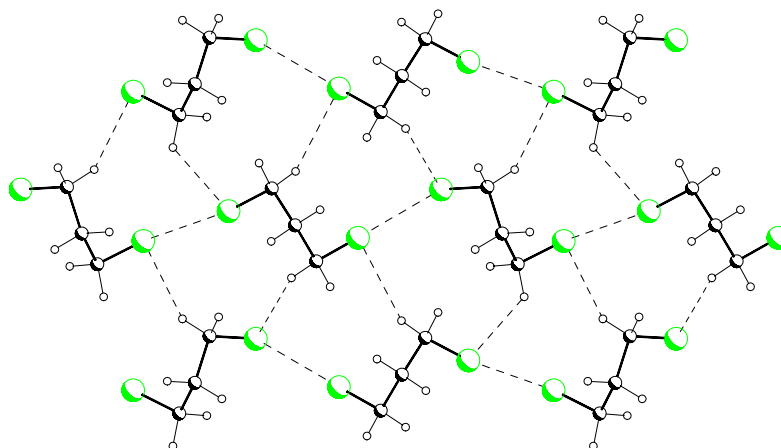


Abbildung 4-68: Darstellung der (001)-Ebene in der Kristallstruktur des 1,3-Dichlorpropans.

Die intermolekularen Kontakte verknüpfen die Moleküle miteinander und bilden ein zweidimensionales Netzwerk. Blickrichtung senkrecht auf diese Ebene bzw. parallel zu (400).

Die eingezeichneten intermolekularen Kontakte verdeutlichen dabei, dass eine zweidimensionale Verknüpfung der Moleküle in dieser Schicht durch  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ - und weitere  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte<sup>†</sup> vorliegt. Allerdings werden die in

<sup>†</sup> Die  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte weisen dabei folgende Geometrien auf:

$d_1 = 2,979 \text{ \AA}$ ;  $\theta_1 = 151,90^\circ$ ,  $d_2 = 2,985 \text{ \AA}$ ;  $\theta_2 = 149,00^\circ$ ,  $d_3 = 3,024 \text{ \AA}$ ;  $\theta_3 = 156,35^\circ$ ,  
 $d_4 = 3,041 \text{ \AA}$ ;  $\theta_4 = 131,30^\circ$

diesem Packungsmotiv auftretenden C–H···Cl-Kontakte im Vergleich zu den entsprechenden Kontakten der (400)-Ebene ausschließlich von  $\alpha$ -Wasserstoffatomen gebildet.

Die bisherige Untersuchung zeigt, dass sich die Konformation des 1,3-Dichlor- und 1,3-Dibrompropans im Vergleich zum 1,3-Diiodpropans unterscheidet. Die übereinstimmenden bzw. abweichenden Molekülkonformationen führen zu den isomorphen Kristallstrukturen der Chlor- und Bromderivate des Propans, sowie zu der regelmäßig kristallisierenden Packung des 1,3-Diiodpropans. Am Beispiel des 1,3-Dichlorpropans soll daher der Frage nachgegangen werden, worauf der Zusammenhang zwischen den molekularen Konformationen und den realisierten Festkörperstrukturen zurückzuführen ist.

Dazu wird eine hypothetische Kristallpackung des 1,3-Dichlorpropans berechnet, die der Kristallstruktur und damit der *all-trans*-Konformation des 1,3-Diiodpropans entspricht (Abbildung 4-69).

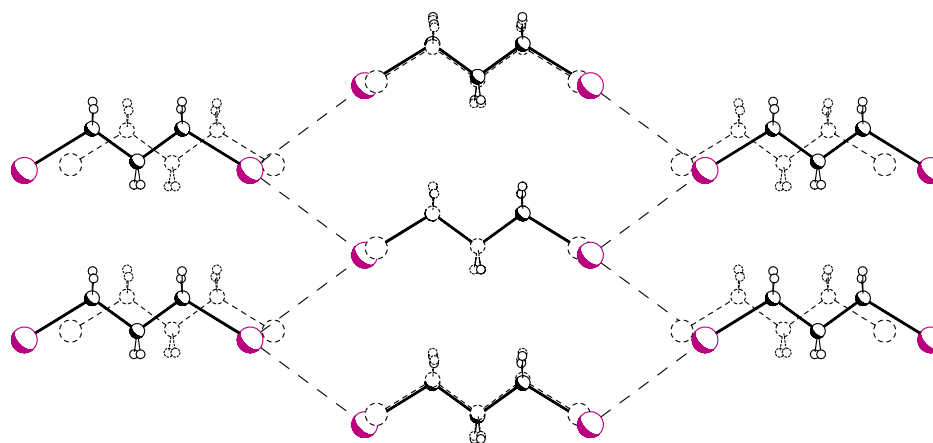


Abbildung 4-69: Hypothetische Kristallstruktur des 1,3-Dichlorpropans im Vergleich zu der realisierten Kristallpackung des 1,3-Diiodpropans. In der hypothetischen Struktur werden die Iod- durch Chloratome mit den entsprechenden C–Hal-Bindungslängen substituiert. Blickrichtung senkrecht zur (101)-Ebene.

Durch die Berechnungen der Gitterenergien<sup>†</sup> kann die relative Stabilität der realisierten Kristallstruktur im Vergleich zu der hypothetischen abgeschätzt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die hypothetische Kristallstruktur 3,142 kJ/mol stabiler ist als die reale Packung. Dieser bemerkenswerte Befund führt zu einer weiteren Fragestellung:

Warum kristallisiert das 1,3-Dichlorpropan nicht wie das 1,3-Diodpropan um damit eine relativ stabilere Kristallstruktur zu realisieren?

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Realisierung der hypothetischen Kristallpackung mit einer Konformationsänderung der Moleküle verbunden wäre. Dieser spezielle Fall der Polymorphie wird als Konformationspolymorphie bezeichnet und erfordert auch die Diskussion der intramolekularen Wechselwirkungen des 1,3-Dichlorpropans. Daher ist es erforderlich auf die Konformation von **3** in der Gasphase einzugehen. Prinzipiell lassen sich in diesem Aggregatzustand vier Konformationsisomere des 1,3-Dichlorpropans unterscheiden (Abbildung 4-70).

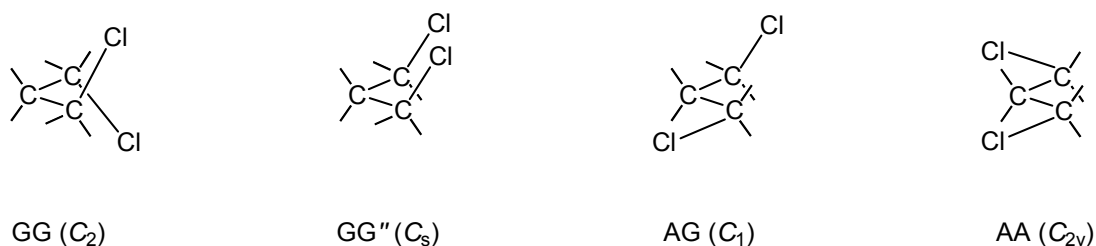


Abbildung 4-70: Konformationsisomere des 1,3-Dichlorpropans (vgl. Abbildung 4-65).

Durch Elektronenbeugungsexperimente am 1,3-Dichlorpropan können in der Gasphase die Konformere GG, AG und AA identifiziert werden. Der Anteil des GG''-Konformers befindet sich dabei im Bereich der Fehlergrenze, die mit  $\pm 5\%$  angegeben wird (Tabelle 4-17)<sup>‡</sup>. Stølevik berichtet, dass durch die

<sup>†</sup> Die Berechnungen der Gitterenergien werden wie im Fall der hypothetischen sowie realen Kristallpackung des 1,7-Dichlorheptans mit dem Programm DMAREL durchgeführt, welches speziell die Anisotropie der Chloratome berücksichtigt (vgl. Kapitel 4.5.3).

<sup>‡</sup> Die angegebenen Energieunterschiede  $\Delta E$  der Konformere beruhen auf *ab initio* Methoden (HF/6-31G\*) und bestätigen die experimentellen Befunde.<sup>[97]</sup>

parallele Ausrichtung der verdrehten Chloratome in der GG''-Form repulsive intramolekulare Cl...Cl-Kontakte auftreten (Abbildung 4-70). Demzufolge ist dieses Konformer am wenigsten stabil und sollte daher unter einem Prozent vorhanden sein.<sup>[98]</sup>

Tabelle 4-17: Zusammensetzung und relative Stabilitäten der Konformationsisomere des 1,3-Dichlorpropans in der Gasphase.

	GG	GG''	AG	AA
Konformeranteil / %	73	<1	24	3
$\Delta E^a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	0	19,707	1,841	3,515

<sup>a</sup> relativ zu GG

Die Ergebnisse der Konformationsanalyse zeigen, dass in der Gasphase eine Bevorzugung des GG-Konformers vorliegt. In diesem Konformer sind die Endgruppen ebenfalls aus der Ebene der Kohlenstoffatome herausgedreht, allerdings mit antiparalleler Anordnung (vgl. Abbildung 4-70). Neben der sterischen Hinderung führt Dale das verstärkte Auftreten des GG-Konformers auf attraktive *syn*-1,3-Wechselwirkungen zwischen den Chlor- und Wasserstoffatomen zurück.<sup>[99]</sup> Diese Annahme wird durch die kurze Kontaktdistanz von  $d = 2,824 \text{ \AA}$  der betreffenden Atome in der Gasphasenstruktur unterstützt.<sup>[98]</sup> Wie Experimente mittels He(I) Photoelektronen-Spektroskopie zeigen, können auch hyperkonjugative Effekte für die Dominanz von GG verantwortlich sein.<sup>[100;101]</sup>

Die berechneten relativen Stabilitäten der Konformere quantifizieren die intramolekularen Wechselwirkungen. Der Energieunterschied zwischen dem GG- und AA-Konformer beträgt in der Gasphase  $\Delta E = 3,515 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Beugungsexperimente am 1,3-Dichlorpropan in der flüssigen Phase zeigen, dass GG wie in der Gasphase als energetisch bevorzugtes Konformer vorliegt.<sup>[102]</sup> In der Kristallpackung des 1,3-Dichlorpropans ist damit das Konformer realisiert, das sich auch in der Gas- und flüssigen Phase als das

stabilste herausgestellt hat. Ausgehend von dieser stabilsten Konformation müsste das 1,3-Dichlorpropan daher Spannungsenergie aufbringen, um die all-*trans*-Konformation und damit die hypothetische Kristallstruktur zu verwirklichen (Abbildung 4-71)<sup>†</sup>. Um die Konformationsenergien der Moleküle in den Kristallstrukturen der realisierten und hypothetischen Packung miteinander vergleichen zu können, werden *ab initio* Berechnungen durchgeführt. Demnach ist in diesem Fall eine Konformationsänderung mit einem aufzubringenden intramolekularen Energiebetrag von  $\Delta E$  (MP2/6-31G\*\*) = 4,730 kJ mol<sup>-1</sup> verbunden<sup>‡</sup>.

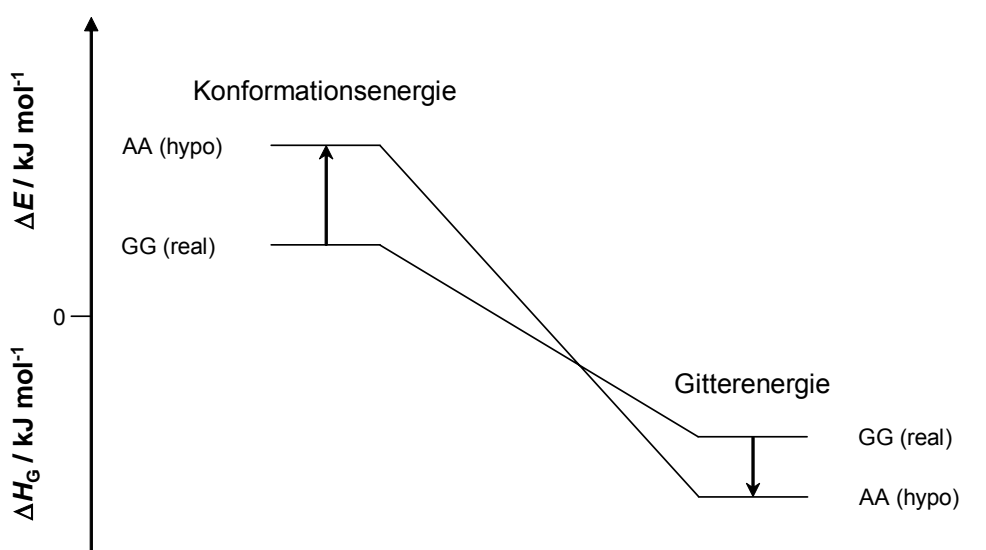


Abbildung 4-71: Vergleich der intra- und intermolekularen Energien der hypothetischen und realisierten Kristallpackung des 1,3-Dichlorpropans.

*Bernstein* verdeutlicht, dass die realisierte Konformation eines Moleküls in seiner Kristallpackung von den intermolekularen Wechselwirkungen

<sup>†</sup> Allgemein wird in der entsprechenden Literatur der physikalisch korrekte Term  $\Delta G$  in erster Näherung durch  $\Delta H$  ersetzt, da die Entropie  $\Delta S$  in der Regel eine nicht zu bestimmende Größe darstellt.<sup>[103]</sup>

<sup>‡</sup> Die relativen Stabilitäten der energieoptimierten Konformere  $\Delta E(\text{AA-GG})$  werden mit dem Programm Gaussian98 berechnet.<sup>[104]</sup> Die Atomkoordinaten der Moleküle aus der realen und hypothetischen Kristallstruktur dienen als Startparameter, wobei die beiden unabhängigen Moleküle aus der realisierten Kristallpackung des 1,3-Dichlorpropans ein identisches Energieminimum aufweisen.



bestimmt wird, deren Stärke allerdings nicht ausreicht um sowohl Bindungslängen als auch –winkel zu beeinflussen.<sup>[103]</sup> Dies bedeutet für die Realisierung der hypothetischen Kristallstruktur des 1,3-Dichlorpropans, dass der intermolekulare Energiegewinn von  $\Delta H_G = 3,142$  kJ/mol anscheinend nicht ausreichend ist, um die erforderliche Torsionsenergie zu kompensieren. Damit wird verständlich, warum eine Bevorzugung der GG-Konformation in der gefundenen Kristallpackung gegenüber der AA-Konformation zu beobachten ist. Der umgekehrte Fall ist allerdings bekannt. Kombinierte Raman und IR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass eine weitere stabile reproduzierbare Form des 1,3-Diodpropans existiert.<sup>[105]</sup> Diese entspricht der realisierten Kristallstruktur des 1,3-Dichlorpropans. Das Auftreten eines zweiten Konformationspolymorphs ist dabei nicht überraschend, da auch beim 1,3-Diodpropan das GG-Konformer in der Gasphase am stabilsten vorliegt.<sup>[106]</sup>

#### 4.7.4 1,4-Dihalogenbutan

Von den drei Vertretern mit  $n(\text{C}) = \text{vier}$  aus den Reihen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane sind bisher keine Polymorphe bekannt. Die Zelldaten der experimentell bestimmten Kristallstrukturen werden in Tabelle 4-18 aufgeführt. Die Homologen weisen gemeinsam die Raumgruppe  $P2_1/n$  auf. 1,4-Dichlor- und 1,4-Dibrombutan kristallisieren isomorph mit vergleichbaren Elementarzellen, während die Zellparameter des 1,4-Diodbutans durch geringe Abweichungen gekennzeichnet sind.

Tabelle 4-18: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenbutanderivate.

	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	$P2_1/n$	6,323	5,558	10,272	90,00	123,50	90,00	2
$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	$P2_1/n$	6,571	5,682	10,618	90,00	123,91	90,00	2
$\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{I}$	$P2_1/n$	8,124	5,917	8,575	90,00	115,38	90,00	2

Die Konformationen der Moleküle sind hingegen in allen drei Kristallstrukturen identisch. Die Endgruppen sind dabei mit antiparalleler Ausrichtung aus den Ebenen ihrer Kohlenstoffatome herausgedreht und realisieren damit die Konformation G+AG- (Abbildung 4-72). Diese entspricht der stabilsten Konformation der drei Homologen, wie sie auch in der flüssigen<sup>[107;108]</sup> und in der Gasphase<sup>[109]</sup> experimentell gefunden bzw. theoretisch berechnet wird<sup>†</sup>.<sup>[110]</sup>

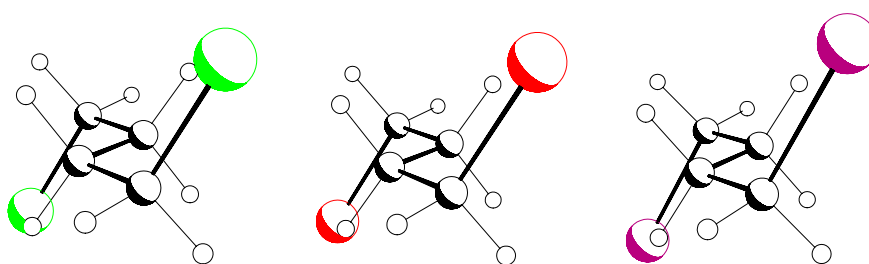


Abbildung 4-72: Konformationen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenbutanderivate in ihren Kristallstrukturen. Bemerkenswert ist, dass beide Endgruppen der Homologen wie bei den Propanderivaten die *gauche*-Konformation einnehmen (vgl. Abbildung 4-65).

Am Beispiel der Propanderivate kann gezeigt werden, dass unterschiedliche Konformationen zu unterschiedlichen Kristallpackungen führen. Im vorliegenden Fall sollten aufgrund der identischen Molekülgeometrien die beiden isomorphen Kristallpackungen des 1,4-Dichlor- und 1,4-Dibrombutans mit der des 1,4-Diiodbutans vergleichbar sein. Die dabei auftretenden strukturellen Unterschiede werden durch die folgenden Packungsausschnitte verdeutlicht.

---

<sup>†</sup> Als einzige Ausnahme ist in der Gasphase im Fall des 1,4-Dichlorbutans nicht die Konformation G+AG- am stabilsten, sondern G-G-G-, deren energetische Bevorzugung mit  $\Delta E = 1,255 \text{ kJ mol}^{-1}$  allerdings gering ist.<sup>[109]</sup>

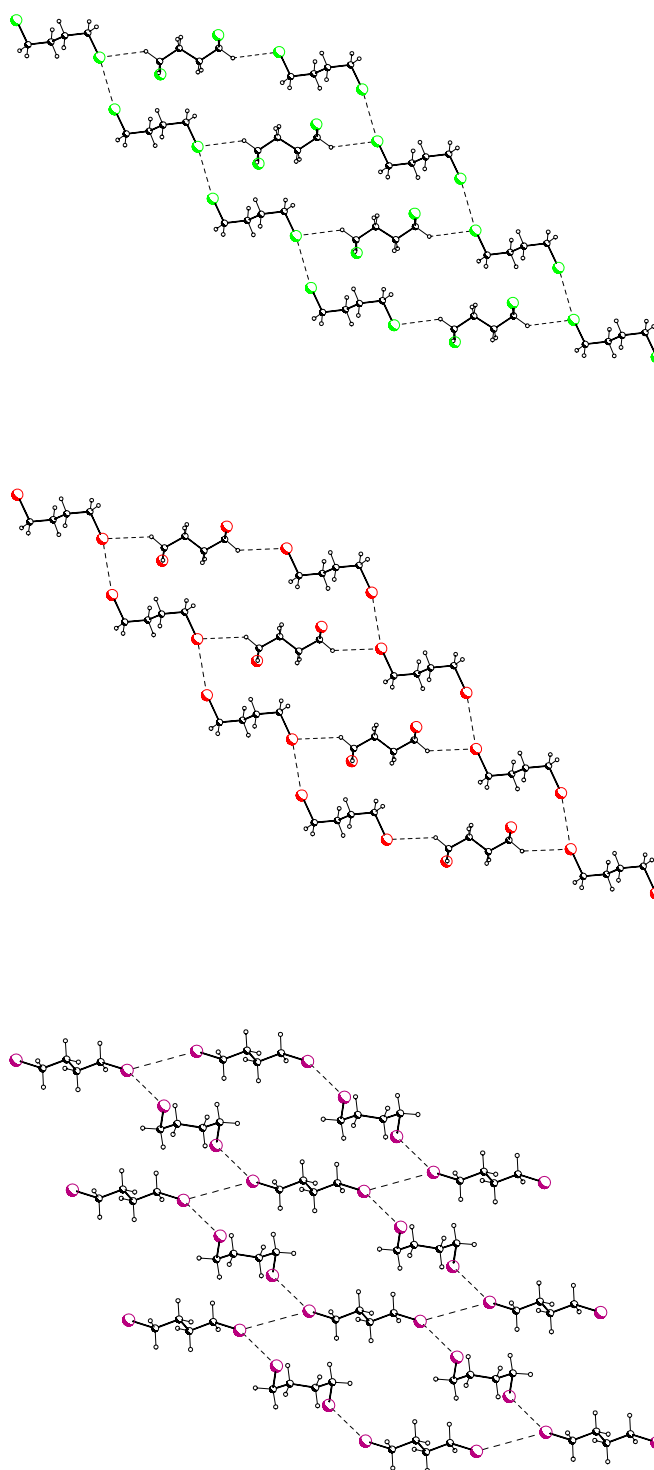


Abbildung 4-73: Packungsmotive von **4**, **14** und **24**. Bemerkenswert ist die isostrukturelle Anordnung der Moleküle in den Kristallpackungen des 1,4-Dichlor- und 1,4-Dibrombutans im Gegensatz zu dem realisierten Muster des 1,4-Diiodbutans. Blickrichtung jeweils senkrecht auf die (001)-Ebene.

Die Moleküle bilden in ihren Kristallstrukturen jeweils Ebenen, in denen die dargestellten Packungsmuster auftreten. Im Gegensatz zu den längeren Homologen verlaufen die molekularen Schichten der Butanderivate unter Beibehaltung ihrer Muster nicht parallel. In den Packungen des 1,4-Dichlor- und 1,4-Dibrombutans sind die Ebenen nahezu orthogonal zueinander angeordnet und kreuzen sich unter einem Winkel von  $81,29^\circ$  bzw.  $82,23^\circ$ . In der Festkörperstruktur des 1,4-Diiodbutans hingegen beträgt der entsprechende Winkel  $61,65^\circ$ . Die prinzipielle Anordnung der Moleküle ist in den charakteristischen Packungsmotiven der drei Homologen allerdings vergleichbar, wobei die Ketten unterschiedliche intermolekulare Kontakte aufweisen. In den Mustern der beiden isomorphen Packungen sind die Moleküle durch  $\text{C-H}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte<sup>†</sup>, sowie  $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte des Typs I miteinander verknüpft, während das 1,4-Diiodbutan ausschließlich  $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte des Typs II aufweist. Das bevorzugte Auftreten von  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Kontakten in der Kristallpackung des 1,4-Diiodbutans ist verständlich, da die  $\text{C-H}\cdots\text{I}$ -Kontakte die schwächsten intermolekularen  $\text{C-H}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte darstellen (vgl. Kapitel 4.2.2) und damit einen geringeren Beitrag zu der Gitterenergie liefern würden als die realisierten  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Kontakte.

Die Analyse der Kristallstrukturen der Butanderivate zeigt, dass trotz identischer Konformation der Moleküle die entsprechenden Kristallpackungen Unterschiede aufweisen. Dieser Befund veranschaulicht, dass die Endgruppen der Homologen und damit die intermolekularen Wechselwirkungen der Halogenatome für die resultierenden Kristallpackungen verantwortlich sind.

---

<sup>†</sup> Die  $\text{C-H}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte weisen dabei folgende Geometrien auf:

1,4-Dichlorbutan:  $d = 2,961 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 136,60^\circ$ ,    1,4-Dibrombutan:  $d = 3,091 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 136,20^\circ$

#### 4.7.5 Zusammenfassung

Wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, unterscheiden sich die Kristallstrukturen der kurzkettigen Homologen von den Packungen längeren Vertreter. Bei den kürzeren Homologen überwiegt der Einfluss der terminalen Gruppen auf die Kristallstrukturen und führt daher zu ihren individuellen und damit nicht regelmäßigen Packungen. Dieser Einfluss spiegelt sich auch in ihren kristallographischen Daten wieder. So kristallisieren beispielsweise die Homologen mit einer Kohlenstoffanzahl von  $n(\text{C}) = 1 - 3$  wie die Halogene ebenfalls in orthorhombischen Elementarzellen (vgl. Tabelle 4-19)<sup>†</sup>.<sup>[112;113]</sup> Erst ab den Butanderivaten realisieren die  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane monokline Kristallsysteme wie ihre längerkettigen Vertreter.

Tabelle 4-19: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der Elemente Chlor, Brom und Iod.

	ICSD	RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$Z$
$\text{Cl}_2$	46624	<i>Cmca</i>	6,145	4,395	8,154	90,00	90,00	90,00	4
$\text{Br}_2$	46620	<i>Cmca</i>	6,657	4,468	8,694	90,00	90,00	90,00	4
$\text{I}_2$	30083	<i>Cmca</i>	7,119	4,660	9,796	90,00	90,00	90,00	4

Weiterhin unterscheiden sich die kleineren Homologen, wie im Fall der Methan- und Ethanderivate, durch das verstärkte Auftreten von polymorphen Kristallstrukturen der betrachteten Reihen. Dieses Verhalten ist verständlich, da mit zunehmender Kettenlänge die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass die Moleküle zu Schichtstrukturen aggregieren, die daher weniger Polymorphe zu lassen, aber nicht ausschließen (vgl. Kapitel 4.6). Insbesondere die bei den kurzen Vertretern auftretende Konformationspolymorphie verdeutlicht

<sup>†</sup> Die kristallographischen Daten wurden der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) entnommen.<sup>[111]</sup>

das Wechselspiel von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, welches hierfür von entscheidender Bedeutung ist.

*“However, in the crystalline state, the accessible conformation is likely to depend on the subtle balance between the intramolecular forces favouring the gauche conformation rather than the trans and the intermolecular forces favouring the trans conformation.”*<sup>[107]</sup>

Auch bei den Butanderivaten scheinen die intramolekularen Wechselwirkungen zu überwiegen, da wie bei den Propanderivaten die stabilste Konformation in den entsprechenden Kristallpackungen realisiert wird. Demzufolge ist es nicht verwunderlich, dass die Derivate des Butans Konformationen und damit Kristallpackungen aufweisen, die sich von denen der längeren Homologen unterscheiden. Erst ab einer Kettenlänge von  $C_4$  überwiegt der Einfluss der Methylengruppen, so dass die jeweiligen gerad- und ungeradzahligen Vertreter der einzelnen Reihen regelmäßig kristallisieren.

Die Gemeinsamkeiten und Abweichungen in den Kristallpackungen der kürzeren  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane sind letztlich auf den Einfluss der unterschiedlichen Endgruppen zurückzuführen. Die kleineren Homologen der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane realisieren im Vergleich zu den  $\alpha,\omega$ -Diiodalkanen bevorzugt C–H $\cdots$ Hal-Kontakte. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Tieftemperaturmodifikation des 1,2-Dichlorethans ein vergleichbares Packungsmotiv mit übereinstimmenden Kontakten wie das 1,4-Dichlorbutan aufweist (vgl. Abbildung 4-64 mit Abbildung 4-73). Die  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane bevorzugen dagegen eindeutig den Typ II der Hal $\cdots$ Hal-Kontakte, der in sämtlichen Packungen der kleineren Homologen dieser Reihe zu finden ist. Die intermolekularen Wechselwirkungen der Bromatome stellen einen Übergang zwischen den bevorzugten Kontakten der Chlor- und Iodatome dar (vgl. Kapitel 4.2.1). Dies führt dazu, dass die kürzeren  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane entweder wie die  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane oder wie die  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane kristallisieren.

## 5 Die Schmelzpunktalternanz der $\alpha$ -Alkanthiole

### 5.1 Einleitung

Eine Besonderheit stellt im Rahmen der Schmelzpunktalternanz die Tatsache dar, dass Schmelztemperaturen von homologen Reihen mit zwei unterschiedlichen Endgruppen auch invers bezüglich ihrer Kohlenstoffanzahl alternieren können (vgl. Kapitel 2). Die folgende Abbildung zeigt die Auftragung der Schmelzpunkte<sup>†</sup> aus den Serien der  $n$ -Alkane,  $\alpha$ -Alkanthiole und  $\alpha,\omega$ -Alkandithiole gegen die Anzahl ihrer Kohlenstoffatome<sup>‡</sup>.

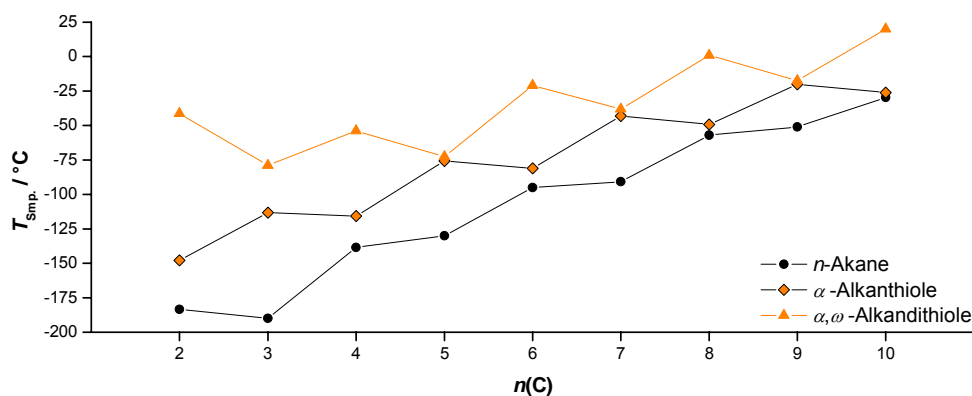


Abbildung 5-1: Verlauf der Schmelzpunkte  $T_{\text{Smp.}}$  der  $n$ -Alkane sowie der Mono- und Dithiole mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(C)$ .

<sup>†</sup> Die Schmelzpunkte stammen aus folgenden Quellen.<sup>[4;5]</sup> Die Untersuchungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bestätigen dabei die aus der Literatur bekannten Schmelztemperaturen der  $\alpha$ -Alkanthiole (vgl. Anhang 7.1).

<sup>‡</sup> Die  $\alpha$ -Alkanthiole und  $\alpha,\omega$ -Alkandithiole werden im Folgenden auch als Mono- bzw. Dithiole bezeichnet.

Aus Abbildung 5-1 ist zu entnehmen, dass die Schmelzpunkte der Monothiole, im Gegensatz zu den Schmelztemperaturen der beiden Reihen mit identischen terminalen Gruppen, invers alternieren. Im Vergleich zur Schmelzpunktalternanz der homologen Monothiole weisen ihre Festkörperdichten<sup>†</sup> einen übereinstimmenden Trend auf. Der Verlauf der berechneten Dichten der  $n$ -Alkane und Dithiole entspricht wiederum dem Alternanzverhalten ihrer Schmelztemperaturen (Abbildung 5-2).

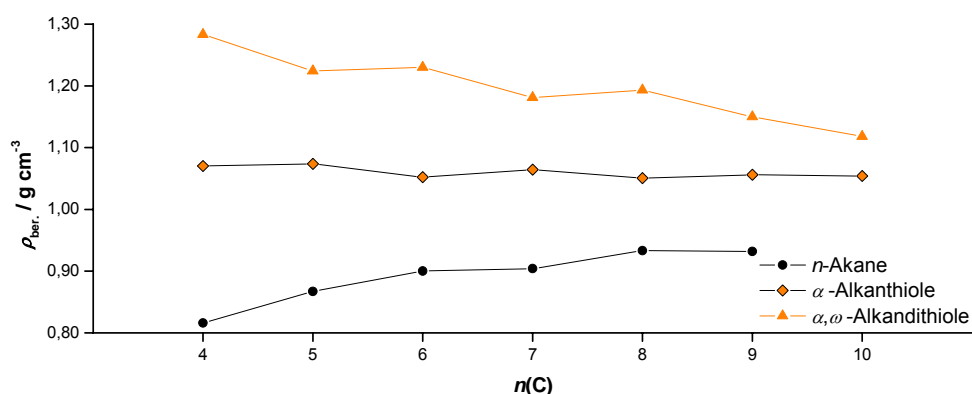


Abbildung 5-2: Verlauf der Festkörperdichten  $\rho_{\text{ber.}}$  der  $n$ -Alkane sowie der Mono- und Dithiole mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(C)$ .

Die Diagramme spiegeln nicht nur die bekannte Korrelation zwischen Schmelzpunkten und Dichten der  $n$ -Alkane<sup>[27]</sup> und Dithiole<sup>[30]</sup> wider, sondern zeigen auch, dass diese beiden Festkörpereigenschaften ebenso bei den Monothiolen im Zusammenhang stehen.

<sup>†</sup> Wie bei den Reihen der  $\alpha, \omega$ -Dihalogenalkane wurden die kristallographischen Daten für sämtliche Vertreter der  $\alpha$ -Alkanthiole bei derselben Temperatur aufgenommen, was den Vergleich ihrer berechneten Festkörperdichten  $\rho_{\text{ber.}}$  zulässt (vgl. Kapitel 3). Die jeweiligen röntgenographischen Dichten der Homologen aus den Serien der  $n$ -Alkane sowie der  $\alpha, \omega$ -Alkandithiole wurden ebenfalls bei einer identischen Messtemperatur bestimmt.<sup>[27;30]</sup>



Daher stellen sich im Fall der  $\alpha$ -Alkanthiole zwei Fragen:

1. Wo sind die Unterschiede in den jeweils geraden und ungeraden Kristallpackungen dieser Reihe lokalisiert, die für die Alternanz ihrer physikalischen Größen verantwortlich sind?
2. Warum liegt bei den Monothiolen ein inverses Alternanzverhalten im Gegensatz zu den Serien der *n*-Alkane, sowie der Dithiole vor?

Die alternierenden Festkörpereigenschaften der *n*-Alkane und der Dithiole sind auf Unterschiede in ihren Kristallpackungen zurückzuführen. Diese Unterschiede werden wiederum durch das Packungsverhalten ihrer terminalen Gruppen hervorgerufen.<sup>[27;30]</sup> Daher ist anzunehmen, dass der Einfluss der CH<sub>3</sub>- und SH-Gruppen auf die Kristallpackungen der Monothiole von wesentlicher Bedeutung für den alternierenden Verlauf ihrer Dichten und Schmelzpunkte ist. Demzufolge ist es erforderlich, die Kristallstrukturen der Monothiole unter Berücksichtigung der Kristallpackungen der *n*-Alkane und die der Dithiole zu untersuchen.

## 5.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Das Gleichgewicht zwischen den intermolekularen Wechselwirkungen von Alkylketten und Thiolgruppen ist nicht nur für das Verständnis des Phänomens der alternierenden Schmelzpunkte der Monothiole von Bedeutung, sondern spielt auch in der Biologie und Materialwissenschaften eine entscheidende Rolle.<sup>[30]</sup>

### 5.2.1 Schwefelatom-Wechselwirkungen

Erste Untersuchungen, ob Schwefelatome in ihren Kristallstrukturen gerichtete Wechselwirkungen aufweisen können, wurden 1977 von *Parthasarathy* und *Dunitz* durchgeführt.<sup>[114]</sup> Ein Ergebnis dieser Studie ist, dass sich Atome um eine C–S–C-Gruppe in zwei unterschiedliche Typen einteilen lassen (Abbildung 5-3).

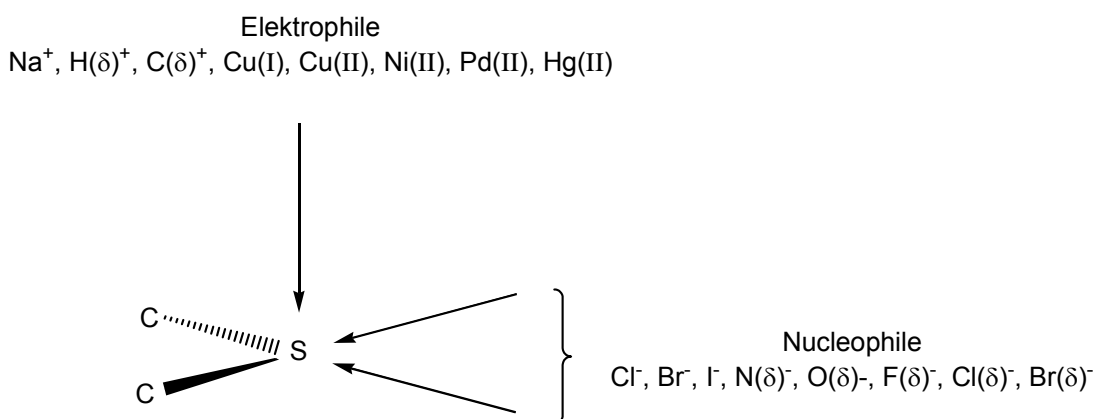


Abbildung 5-3: Vorzugsrichtung für nicht kovalente Bindungen zu divalent gebundenen Schwefelatomen einer C–S–C-Gruppe. Elektrophile nähern sich unter einem Winkel von  $50^\circ$ – $90^\circ$  im Bezug auf die C–S–C-Ebene, während eine Annäherung von Nucleophilen innerhalb von  $30^\circ$  hinsichtlich der C–S–C-Ebene beobachtet wird.

Elektrophile, wie zum Beispiel Metallkationen, nähern sich aus einer Richtung, die nahezu senkrecht zur C–S–C-Ebene ist. Es ist anzunehmen, dass diese mit dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Schwefelatoms wechselwirken. Dies ist ein freies Elektronenpaar, welches

fast senkrecht zur C–S–C-Ebene ausgerichtet ist und als Donor für das Elektrophil agieren kann. Dagegen nähern sich dem Schwefelatom Nucleophile, wie negativ geladene Ionen, nahezu in der C–S–C-Ebene entlang der Verlängerung einer der C–S-Bindungen. Dabei wird die Richtung von dem niedrigsten, unbesetzten Molekülorbital (LUMO) bestimmt, welches Elektronen von einem Nucleophil aufnehmen kann.

Diese Arbeiten wurden auf S...S-Kontakte ausgeweitet und es konnte gezeigt werden, dass die Schwefelatome als Elektrophil-Nucleophil Paare auftreten.<sup>[115]</sup> Agiert eines der Schwefelatome als Elektrophil und nähert sich einem zweiten Schwefelatom, so verhält sich dieses als Nucleophil. Die Schwefelatome sind daher komplementär, was sich in ihren Kontaktgeometrien äußert (Abbildung 5-4).

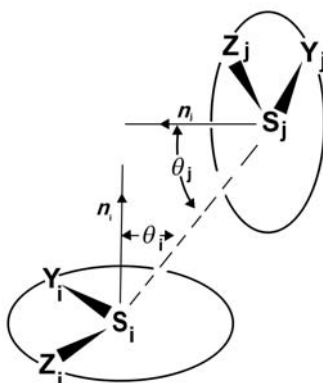


Abbildung 5-4: Definition der S...S-Kontakttypen. Die Winkel  $\theta_i$  und  $\theta_j$  werden unter Berücksichtigung der Normalenvektoren  $n_i$  und  $n_j$  der  $Y_i-S_i-Z_i$  sowie der  $Y_j-S_j-Z_j$ -Ebene bestimmt.

Übernimmt ein Schwefelatom die Funktion als Elektrophil, so ist  $\theta_i < 30^\circ$  (Typ I), während der Winkel des nucleophilen Partners  $\theta_j > 75^\circ$  (Typ II) beträgt.

Darüber hinaus tritt ein weiterer Kontakttyp (Typ III) auf, dessen Distanzen generell kürzer sind als die des Typs I/II. In diesem Fall befindet sich zwischen den beiden Schwefelatomen ein Inversionszentrum, was dazu

führt, dass die beiden Winkel identisch ( $\theta_i = \theta_j$ ) sind. Das Auftreten des Typs III der S...S-Kontakte kann dabei nicht auf gerichtete HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen zurückgeführt werden. *Nyburg* berichtet, dass als Ursache für die Realisierung dieses Kontakttyps die anisotrope Atomform der Schwefelatome verantwortlich ist, wobei der kürzere Radius entlang des S–C-Bindungsvektors verläuft.<sup>[116]</sup>

## 5.3 Strukturdaten und Packungsanalyse

Die kristallographischen Daten der strukturanalytisch untersuchten  $\alpha$ -Alkanthiole werden in Tabelle 5-1 dargestellt. Die Zellen der ersten beiden Homologen unterscheiden sich im Vergleich zu denen der jeweilig längeren geraden und ungeraden Homologen. Erst ab dem *n*-Pentan-1-thiol weisen die Vertreter abwechselnd triklin und monokline Kristallsysteme mit jeweils vier bzw. zwei Molekülen in ihren Elementarzellen auf.

Tabelle 5-1: Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der  $\alpha$ -Alkanthiole.

<i>n</i> (C)	RG	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	$\alpha$ / °	$\beta$ / °	$\gamma$ / °	<i>Z</i>
3	<i>Pbcn</i>	5,597	8,262	10,331	90,00	90,00	90,00	4
4	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	4,099	13,935	9,838	90,00	95,08	90,00	4
5	<i>P</i> $\bar{1}$	4,111	5,362	14,802	81,72	87,58	87,06	2
6	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	4,141	39,834	4,663	90,00	103,88	90,00	4
7	<i>P</i> $\bar{1}$	4,120	5,353	18,804	87,91	86,13	86,31	2
8	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	4,141	49,339	4,671	90,00	104,22	90,00	4
9	<i>P</i> $\bar{1}$	4,127	5,350	23,009	84,80	86,98	86,07	2
10	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	4,138	58,639	4,686	90,00	104,76	90,00	4

Im Gegensatz zu den höheren Homologen sind von *n*-Propan-1-thiol **31** zwei Modifikationen bekannt. Die Umwandlungstemperatur der Polymorphe liegt bei -131,10 °C.<sup>[117]</sup> In Kapitel 4.7.2 wurde bereits erwähnt, dass die Hochtemperaturmodifikationen der kleineren, geradzahligen *n*-Alkane, als auch deren Derivate, in ihren Kristallpackungen rotationsfehlgeordnet

vorliegen. Ein vergleichbarer Fehlordnungstyp ist auch von Hochtemperaturphase des *n*-Propan-1-thiols zu beobachten.<sup>[118]</sup> Daher war aufgrund der Fehlordnung lediglich die Bestimmung der Zellmetrik und Raumgruppe der Hochtemperaturmodifikation von **31** möglich<sup>†</sup>.

Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung des *n*-Butan-1-thiols **32**. Die Moleküle sind in Stapelebenen angeordnet und liegen in ihren Schichten über Inversionszentren verknüpfter Paare vor.

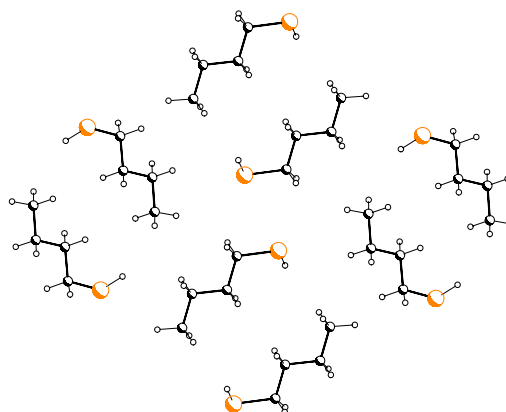


Abbildung 5-5: Packungsmotiv von **32**. Bemerkenswert ist die paarweise Anordnung der Moleküle. Blickrichtung senkrecht auf die (100)-Ebene.

Der Strukturausschnitt am Beispiel von **32** verdeutlicht außerdem, dass sich die Kristallpackung des *n*-Butan-1-thiols von denen der längeren Vertreter unterscheidet (Abbildung 5-6). Bedingt durch den zunehmenden Einfluss des Kohlenwasserstoffgerüsts in den Kristallpackungen markiert das *n*-Butan-1-thiol, sowie das *n*-Pentan und das *n*-Propan-1,3-dithiol innerhalb ihrer Serien einen Wendepunkt zwischen den uneinheitlich und regelmäßig kristallisierenden Homologen. Entsprechend ihrer kristallographischen Daten (vgl. Tabelle 5-1) sind die Kristallstrukturen der geraden und ungeraden

---

<sup>†</sup> Die Anwendung der *in situ* Kristallisation aus Lösung unterhalb der Umwandlungstemperatur war nicht erfolgreich um einen Einkristall der geordneten Tieftemperaturphase zu erhalten (vgl. Kapitel 3).

Homologen aus der Serie der Monothiole erst ab dem *n*-Pentan-1-thiol untereinander vergleichbar.

Die charakteristischen Packungsmotive der Monothiole werden in Abbildung 5-6 am Beispiel des *n*-Hexan-**34** und des *n*-Heptan-1-thiols **35** dargestellt. Um die strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Monothiole im Vergleich zu den beiden homologen Reihen mit übereinstimmenden Endgruppen zu zeigen, werden darüber hinaus die typischen Packungsmuster der regelmäßig kristallisierenden Vertreter der *n*-Alkane und der Dithiole am Beispiel des *n*-Hexans und des *n*-Heptans sowie des 1,6-Hexan- und 1,7-Heptandithiols abgebildet<sup>†</sup>.

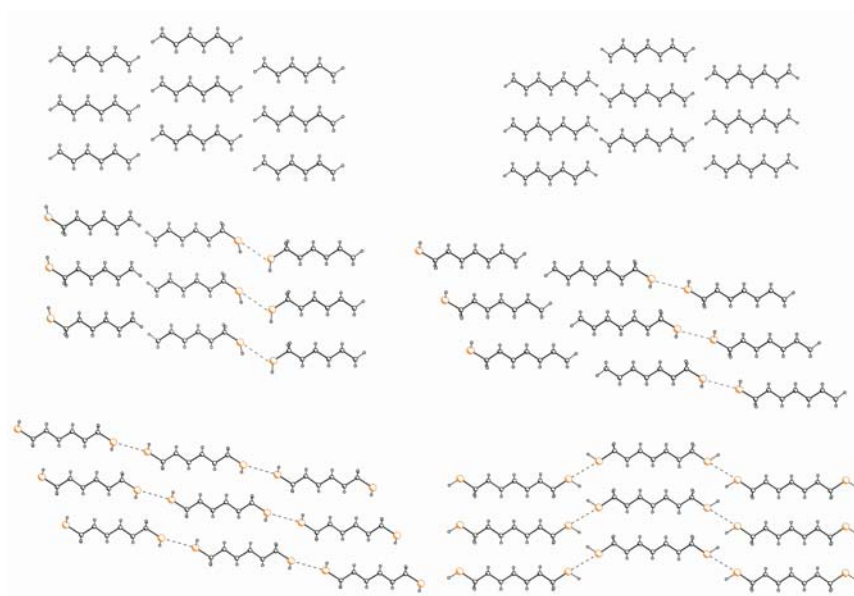


Abbildung 5-6: Stapelstrukturen der Monothiole am Beispiel von **34** und **35** im Vergleich zu den Stapelstrukturen der *n*-Alkane und der Dithiole. Bemerkenswert ist die identische Anordnung der Moleküle in den Kristallpackungen des *n*-Heptan-1-thiols und des *n*-Hexan-1,6-dithiols. Oben links: Blickrichtung senkrecht zur  $(10\bar{1})$ -Ebene; oben rechts: Blickrichtung senkrecht auf die  $(220)$ -Ebene; mitte links: Blickrichtung senkrecht zur  $(140)$ -Ebene; mitte rechts: Blickrichtung senkrecht auf die  $(\bar{1}02)$ -Ebene; unten links: Blickrichtung senkrecht zur  $(\bar{2}02)$ -Ebene; unten rechts: Blickrichtung senkrecht auf die  $(102)$ -Ebene.

<sup>†</sup> Die Packungsausschnitte des *n*-Heptans sowie des *n*-Hexan-1-thiols werden dabei in zweidimensionaler Projektion dargestellt.

Die Ausschnitte aus den Kristallpackungen zeigen, dass die ungeraden Homologen aus der Serie der Monothiole das Strukturmotiv der geraden Dithiole realisiert haben<sup>†</sup>, hingegen ist das Packungsmuster der geraden Monothiole nicht mit dem der ungeraden Dithiole identisch. Für die ungeradzahligen Monothiole bedeutet die Adaption der Stapelanordnung der geradzahligen Dithiole, dass ihre Moleküle ebenfalls entlang ihrer Längsachse verschoben vorliegen. In der Stapelstruktur der ungeraden Monothiole sind hingegen die Moleküle *ohne* Verschiebung angeordnet, was dem charakteristischen Packungsverhalten der *n*-Alkane entspricht. Der Abstand zwischen den Methylengruppen innerhalb der Stapel in den Kristallstrukturen der geraden Monothiole ist dabei mit 4,69 Å kürzer als die entsprechende Distanz in den Packungen der ungeraden mit 4,73 Å<sup>‡</sup>. Neben der unterschiedlichen Anordnung der molekularen Stapel in den Kristallpackungen der Monothiole sind auch unterschiedliche intermolekulare Kontakte zwischen den Endgruppen zu erkennen. Die Moleküle aus angrenzenden Stapeln sind in den Kristallstrukturen der geraden Monothiole über S...S-Kontakte des Typs III miteinander verbunden. Dagegen sind die Moleküle aus benachbarten Stapeln in den ungeraden Kristallstrukturen der Monothiole, wie in den Packungen der geraden und ungeraden Dithiole, über Inversionszentren miteinander verknüpft und weisen demzufolge S...S-Kontakte des Typs I/II auf (vgl. Kapitel 5.2.1). Auch die CH<sub>3</sub>...CH<sub>3</sub>-Kontakte in den Festkörperstrukturen der Monothiole unterscheiden sich. Die Orientierung der gegenüberstehenden Methylgruppen in der Stapelstruktur der geraden Monothiole ist mit der Anordnung der CH<sub>3</sub>...CH<sub>3</sub>-Kontakte eines ungeraden *n*-Alkans vergleichbar und ist am Beispiel des Packungsausschnitts von *n*-Heptan zwischen dem linken und

---

<sup>†</sup> Die Kristallpackungen der ungeradzahligen Monothiole und die der geradzahligen Dithiole weisen nicht nur in ihren Ebenen isostrukturelle Packungsmuster auf, sondern auch die Anordnung der benachbarten molekularen Schichten stimmt in den Kristallstrukturen überein.

<sup>‡</sup> Die angegebenen Distanzen entsprechen den Mittelwerten der CH<sub>2</sub>...CH<sub>2</sub>-Abstände in den jeweiligen Kristallstrukturen der geraden und ungeraden Monothiole.



mittleren Stapel zu erkennen. In den ungeraden Kristallstrukturen der Monothiole entspricht die Orientierung der gegenüberstehenden Methylgruppen hingegen der ihrer Thiolgruppen, was sich in nahezu identischen Geometrien der  $\text{CH}_3\cdots\text{CH}_3$ - und  $\text{S}\cdots\text{S}$ -Kontakte äußert.

Abbildung 5-7 zeigt die Anordnung des Kohlenwasserstoffgerüsts in den Kristallpackungen der gerad- und ungeradzahligen Monothiole. Die Packungsausschnitte von **34** und **35** verdeutlichen exemplarisch, dass die Orientierung benachbarter Schichten unabhängig von ihrer Kohlenstoffanzahl ist.

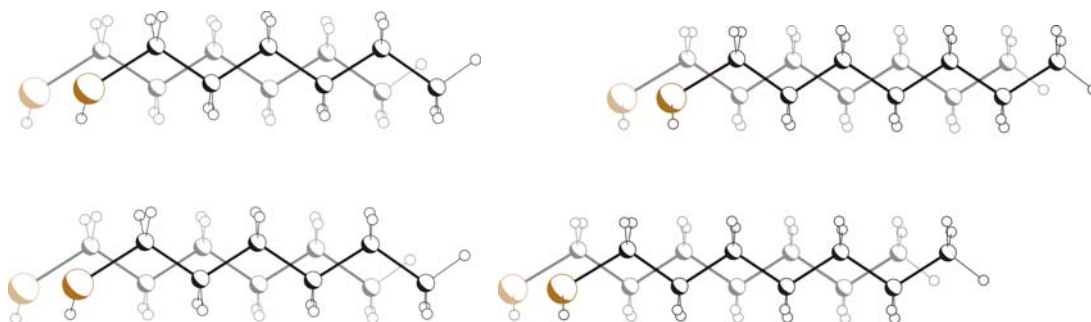


Abbildung 5-7: Anordnung von benachbarten Molekülebenen in den Kristallstrukturen der Monothiole am Beispiel von **34** und **35**. Bemerkenswert ist, dass die angrenzenden Schichten in den geraden als auch ungeraden Packungen vergleichbar zueinander orientiert sind. Links: Blickrichtung senkrecht zur  $(140)$ -Ebene; rechts: Blickrichtung senkrecht zur  $(\bar{1}02)$ -Ebene.

Die übereinstimmenden Verschiebungen der molekularen Ebenen führen zu den in Abbildung 5-8 dargestellten identischen Stapelungen der Ketten aus angrenzenden Schichten.

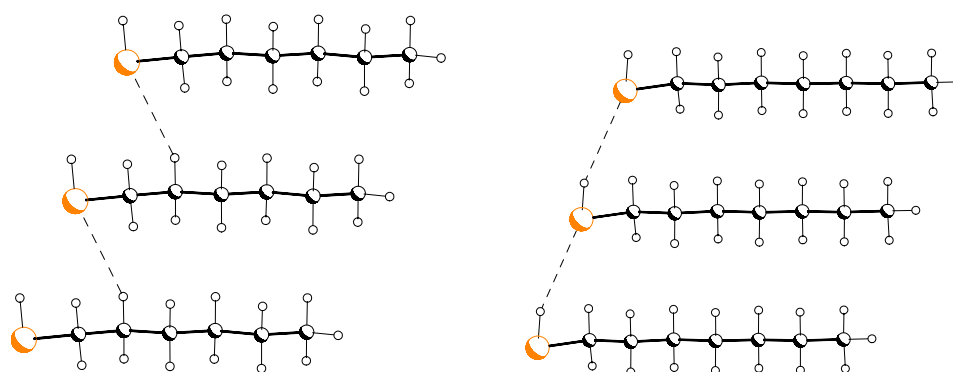


Abbildung 5-8: Stapelanordnung der Moleküle aus benachbarten Ebenen der Monothiole am Beispiel von **34** und **35**. Bemerkenswert ist, dass trotz identischer Stapelung der Moleküle die jeweils geraden bzw. ungeraden Kristallpackungen unterschiedliche intermolekulare Kontakte realisieren. Links: Blickrichtung parallel zur (140)-Ebene; rechts: Blickrichtung parallel zur ( $\bar{1}02$ )-Ebene.

Auffallend ist die Verknüpfung der Schichten durch unterschiedliche intermolekulare Kontakte. Während in der Kristallstruktur des *n*-Hexan-1-thiols C–H $\cdots$ S-Kontakte ( $d = 3.049 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 131,93^\circ$ ) auftreten, sind in der Packung des *n*-Heptan-1-thiols S–H $\cdots$ S-Kontakte ( $d = 3,051 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 136,10^\circ$ ) zu finden<sup>†</sup>. Anscheinend sind die Kontakte auf die Torsionswinkel der Endgruppen zurückzuführen. Die Thiol-Gruppe ist aus der von den Kohlenstoffatomen aufgespannten Ebene der geradzahigen Moleküle um  $8,4^\circ$  herausgedreht, hingegen die SH-Gruppe der ungeradzahigen Moleküle lediglich um  $5,3^\circ$  aus der Ebene der Kette geneigt ist. Diese geringfügige Abweichung der Diederwinkel führt zu einer relativ unterschiedlichen Position des Schwefelatoms in Bezug auf die Atome der benachbarten Moleküle in den Kristallpackungen von **34** und **35**, so dass der Kontakt mit dem kürzesten Abstand realisiert wird.

<sup>†</sup> Auch die Moleküle aus angrenzenden Schichten in den Kristallstrukturen der geraden Dithiole sind wie die der ungeraden Monothiole über kettenförmige S–H $\cdots$ S-Kontakte vergleichbar verknüpft.<sup>[22]</sup>

Die folgende Abbildung verdeutlicht, dass auch in der Kristallstruktur des *n*-Hexan-1-thiols S–H $\cdots$ S- und in der des Heptan-1-thiols C–H $\cdots$ S-Kontakte auftreten. In der Packung von **34** verketten die S–H $\cdots$ S-Kontakte ( $d = 3,017 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 153,75^\circ$ ) neben den bereits gezeigten S $\cdots$ S-Kontakten aus Abbildung 5-6 zusätzlich die molekularen Stapel, die sich innerhalb einer Ebene befinden. Die C–H $\cdots$ S-Kontakte ( $d = 3,004 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 157,25^\circ$ ) in der Kristallstruktur von **35** verknüpfen ebenfalls die gestapelten Moleküle. Allerdings liegen hier die benachbarten Molekülstapel nicht in einer Ebene, sondern in angrenzenden Schichten.

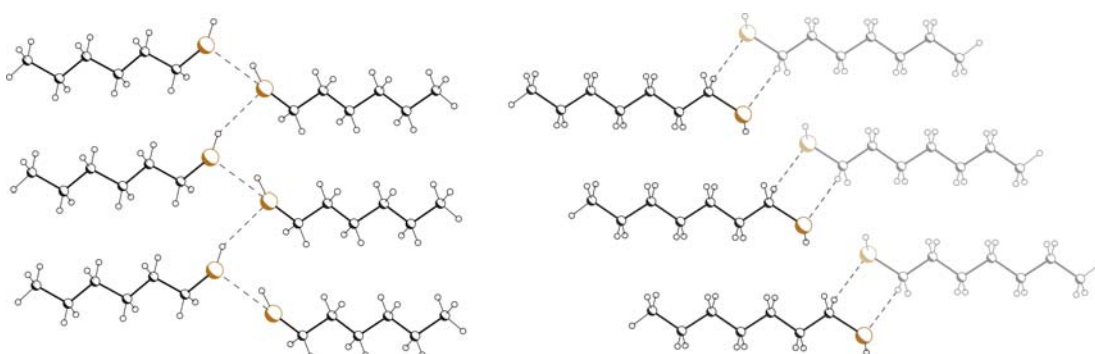


Abbildung 5-9: Zum Vergleich der intermolekularen Kontakte der Monothiole am Beispiel von **34** und **35**. Die schattiert dargestellten Moleküle in dem Packungsausschnitt des *n*-Heptan-1-thiols veranschaulichen, dass die Kontakte im Gegensatz zu denen des *n*-Hexan-1-thiols Moleküle aus benachbarten Schichten miteinander verknüpfen. Oben: Blickrichtung senkrecht zur (140)-Ebene; unten: Blickrichtung senkrecht zur ( $\bar{1}02$ )-Ebene.

Die intermolekularen Wechselwirkungen der geradzahligen sowie ungeradzahligen Moleküle in ihren Kristallpackungen werden wiederum durch die 2D *fingerprint plots* dargestellt (Abbildung 5-10).

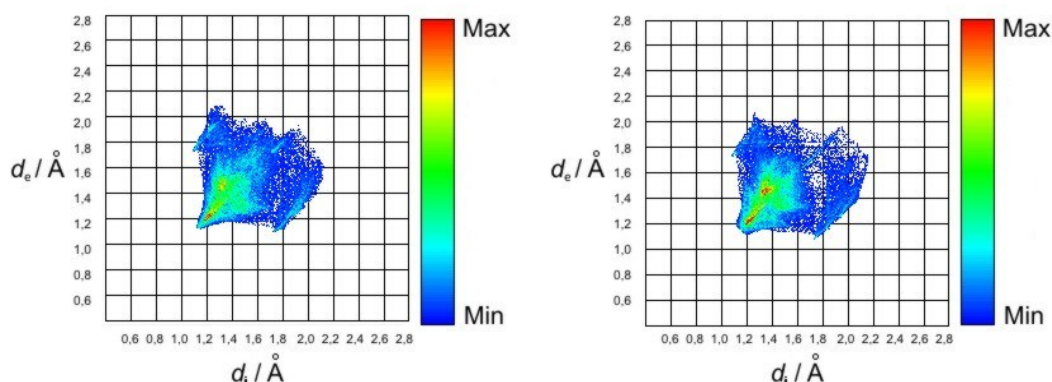


Abbildung 5-10: *Fingerprint plots* der Monothiole am Beispiel von **34** (links) und **35** (rechts).

In beiden Diagrammen treten die charakteristischen Bereiche der C-H...S- und S-H...S-Kontakte vergleichbar auf und sind an den korrespondierenden Distanzpaaren  $d_i = 1,80 \text{ \AA}$ ;  $d_e = 1,20 \text{ \AA}$  sowie  $d_i = 1,20 \text{ \AA}$ ;  $d_e = 1,80 \text{ \AA}$  zu identifizieren. Die Packungsanalyse weist bereits darauf hin, dass die kürzesten Abstände der C-H...S- und S-H...S-Kontakte länger sind als die Summe der *van der Waals*-Radien<sup>[42]</sup> der Wasserstoff- und Schwefelatome (vgl. Abbildung 5-8 sowie Abbildung 5-9). Daher ist auch verständlich, dass in den 2D-Graphen der Monothiole die typischen Äste nur andeutungsweise zuerkennen sind (vgl. Abbildung 4-27). Weiterhin ist aus den 2D-Graphen zu entnehmen, dass in den Packungen der ungeraden Monothiole im Vergleich zu denen der Geraden kürzere S...S-Kontakte vorhanden sind. Dies wird an den türkisfarbenen Bereichen ersichtlich, die sich auf den Diagonalen befinden. Während in dem *fingerprint plot* von **35** die typische Region von  $d_i = d_e \approx 1,60 \text{ \AA}$  ausgeht ist im Diagramm von **34** der entsprechende Bereich erst ab  $d_i = d_e \approx 1,70 \text{ \AA}$  zu beobachten. Damit reflektieren die 2D-Graphen die unterschiedlichen Typen der S...S-Kontakte in den Kristallpackungen der Monothiole (vgl. Kapitel 5.2.1). Die charakteristische nahezu lineare C-H...H-C-Orientierung für Kohlenwasserstoffketten in ihren Kristallpackungen wird in den beiden Diagrammen der Monothiole durch die türkisfarbenen und rot gekennzeichneten Regionen ab  $d_i = d_e \approx 1,40 \text{ \AA}$  repräsentiert.

Die Analyse der Kristallstrukturen der Monothiole zeigt, dass die ungeraden Vertreter die Packungen der geraden Dithiole realisiert haben. Die Packungen der geraden Monothiole hingegen weisen vergleichbare Strukturmerkmale zu denen der ungeraden *n*-Alkane auf. Darüber hinaus unterscheiden sich die Festkörperstrukturen der gerad- und ungeradzahigen Monothiole durch die Stapelung der Moleküle in ihren Ebenen, hingegen ist die Anordnung der Ketten aus benachbarten Schichten identisch. Weiterhin ist festzustellen, dass die Moleküle in den Packungen der Monothiole durch unterschiedliche Typen der S $\cdots$ S-Kontakte miteinander verknüpft sind. Die C–H $\cdots$ S- und S–H $\cdots$ S-Kontakte, die auch Eigenschaften einer schwachen Wasserstoffbrücke aufweisen,<sup>[119;120]</sup> treten in den gerad- bzw. ungeradzahigen Packungen dagegen vergleichbar auf. Die relativ langen Distanzen dieser Kontakte deuten allerdings darauf hin, dass sie im Vergleich zu den S $\cdots$ S-Kontakten der Thiolgruppe keinen signifikanten Einfluss auf die Festkörperstrukturen der Monothiole ausüben<sup>†</sup>.

---

<sup>†</sup> Die Tatsache, dass die Kristallpackungen der  $\alpha,\omega$ -Alkandiole und  $\alpha,\omega$ -Alkandiamine mit stärkeren Wasserstoffbrücken sich grundsätzlich von denen der Monothiole unterscheiden bestätigt, dass diese Kontakte nicht maßgeblich für die realisierten Kristallstrukturen der Monothiole verantwortlich sind.

## 5.4 Diskussion der Schmelzpunktalternanz

Für das Schmelzverhalten der Monothiole lässt sich folgende Erklärung heranziehen (vgl. Kapitel 2): Eine Thiolgruppe besitzt ein vergleichbares Volumen wie eine Methylgruppe (SH:  $19,8 \text{ \AA}^3$ ;  $\text{CH}_3$ :  $22,2 \text{ \AA}^3$ )<sup>†</sup>, ebenso besitzt die SH-Gruppe wie die Methylgruppe keine besonders ausgeprägten, gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen, so dass das Hinzufügen einer endständigen SH-Einheit zu einem *n*-Alkan die Kette formal um eine Einheit erhöht und aus der geraden Zahl eine ungerade bzw. aus einer ungeraden Zahl eine gerade macht.

Um diese Annahme zu überprüfen, wird ein zweidimensionales Modell angewendet, das bereits erfolgreich die Schmelzpunktalternanz verschiedener homologer Reihen erklären konnte.<sup>[27;30;32]</sup> Die geometrische Beschreibung der Kristallstrukturen durch Polygone erlaubt es dabei, nicht nur die Packungseffizienz der geraden und ungeraden Vertreter einer Serie zu beurteilen, sondern auch deren strukturelle Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu veranschaulichen. Speziell im Fall der Monothiole ist es darüber hinaus möglich, den Einfluss der unterschiedlichen Endgruppen auf die Kristallpackungen mit Hilfe des Polygonmodells der *n*-Alkane und der Dithiole zu charakterisieren und zu vergleichen.<sup>‡</sup>

---

<sup>†</sup> Die Volumina der Endgruppen werden mit einem Inkrementensystem nach *Gavezzotti* abgeschätzt.<sup>[121]</sup>

<sup>‡</sup> Die Form eines geradzahligen *n*-Alkans ( $C_i$ -Symmetrie) wird als Parallelogramm und die eines ungeradzahligen *n*-Alkans ( $C_2$ -Symmetrie) als Trapez umschrieben. Diese geometrischen Objekte werden für die geraden ( $C_i$ -Symmetrie) und ungeraden ( $C_2$ -Symmetrie) Dithiole modifiziert um zu berücksichtigen, dass eine C–S-Bindung länger als eine C–C-Bindung ist.<sup>[27;30]</sup>

Die folgende Abbildung zeigt die Darstellung der in ihren Ebenen gestapelten Moleküle der geraden und ungeraden Monothiole am Beispiel des *n*-Hexan- und *n*-Heptan-1-thiols. Die molekularen Stapel werden dabei in beiden Packungsausschnitten *ohne* Verschiebung entlang der Längsachse ihrer Moleküle angeordnet. Die eingezeichneten Polygone entsprechen dem Modell der Dithiole<sup>†</sup> und verdeutlichen, dass sich die Moleküle nicht lückenlos zueinander anordnen lassen. Es treten in beiden Packungsmustern periodische Zwischenräume auf, die in grau gekennzeichnet sind. Unter der Voraussetzung, dass die Lücken eine vergleichbare Fläche aufweisen, wäre bei dieser übereinstimmenden Stapelung der Moleküle nicht ein alternierender, sondern monotoner Trend der Festkörperdichten der Monothiole zu erwarten<sup>‡</sup>.

---

<sup>†</sup> Bei der Konstruktion des Polygons der  $C_1$ -symmetrischen geraden Monothiole werden die unterschiedlichen C–C- und C–S-Bindungslängen berücksichtigt. Für die ebenfalls  $C_1$ -symmetrischen ungeraden Homologen der Monothiole wird hingegen das Polygon der geraden Dithiole aufgrund der Isostrukturalität ihrer Kristallpackungen direkt übernommen.

<sup>‡</sup> Diese Feststellung ist zulässig, da die Zunahme der Moleküllänge von homologen Reihen konstant ist (1,27 Å pro Methylengruppe) und damit auch zu einer konstanten Zunahme des molekularen Volumens führen würde, was bei dieser zweidimensionalen Betrachtung der Fläche der Polygone entspricht.<sup>[27;30]</sup>

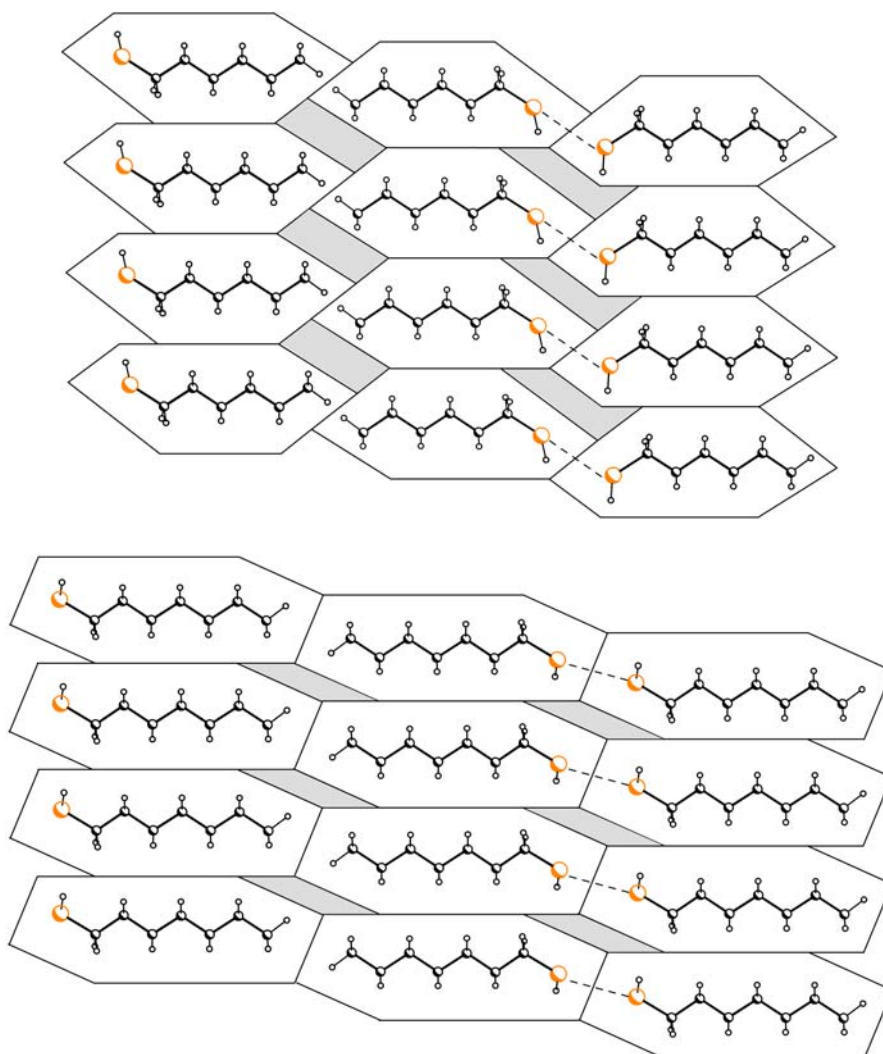


Abbildung 5-11: Schematische Darstellung der Stapelstrukturen gerad- und ungeradzahliger Monothiole am Beispiel von **34** und **35** ohne horizontale Verschiebung der Moleküle.

Es ist offensichtlich, dass die Monothiole ohne Lücken dichter packen würden. Dazu ist es erforderlich die Polygone horizontal zu verschieben. Die resultierende Stapelung der Moleküle wird in Abbildung 5-12 gezeigt.



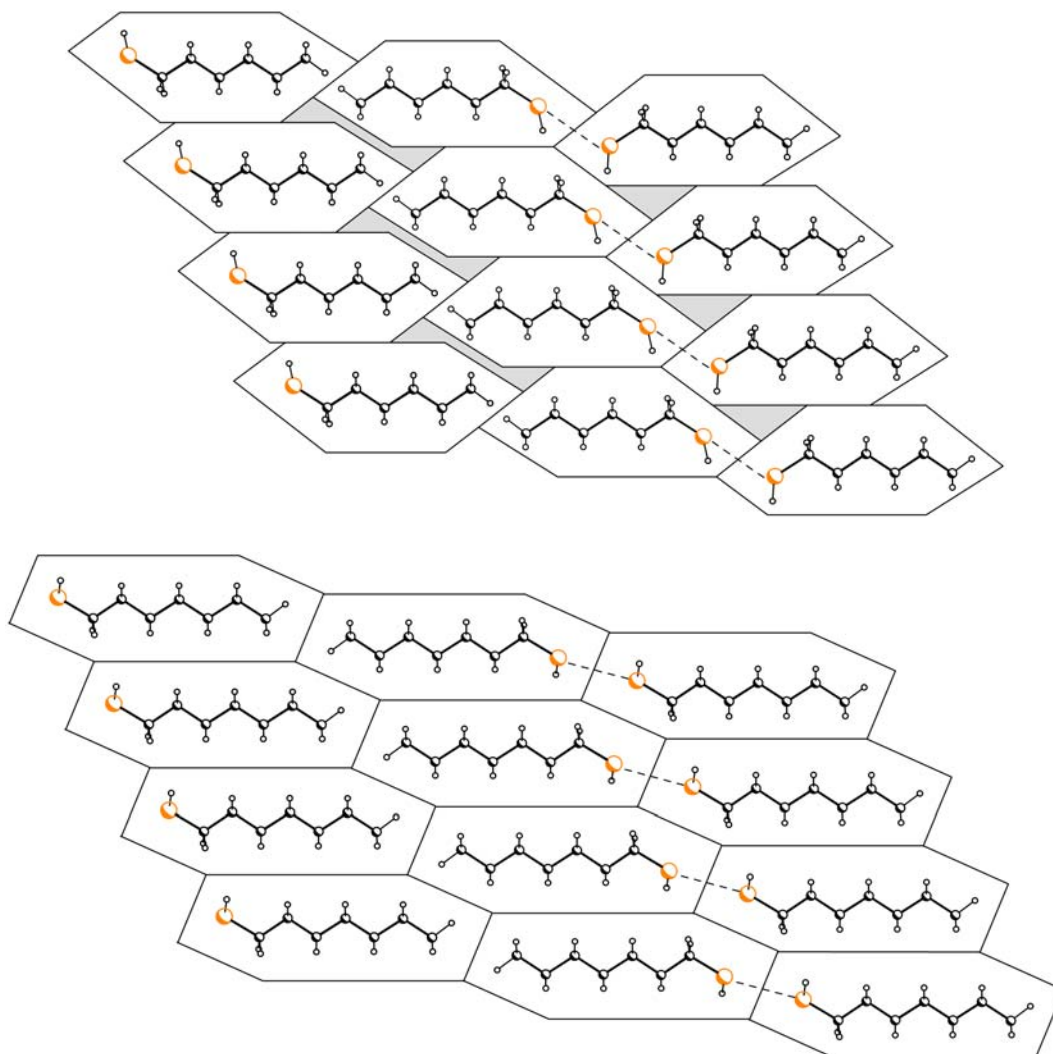


Abbildung 5-12: Schematische Darstellung der Stapelstrukturen gerad- und ungeradzahliger Monothiole am Beispiel von **34** und **35** mit horizontaler Verschiebung der Moleküle.

Im Fall der ungeraden Monothiole führt die Verschiebung zu einer lückenlosen Anordnung der Polygone. Diese Stapelung der Moleküle entspricht dabei dem realisierten Packungsmuster der ungeraden Vertreter. Verursacht wird die Verschiebung, wie bei den isostrukturellen geraden Dithiolen, durch das Hineingreifen der Endgruppen in die von den Methylengruppen gebildeten supramolekularen Lücken der benachbarten Moleküle.<sup>[30]</sup>

Die geraden Monothiole realisieren hingegen das Packungsmotiv ohne Verschiebung ihrer Moleküle, obwohl durch diese Anordnung größere Zwischenräume entstehen. Die beiden Muster unterscheiden sich durch die

Anordnungen der CH<sub>3</sub>-Gruppen ihrer Moleküle aus den benachbarten Stapeln. Während in dem realisierten Motiv die Methylgruppen auf Lücke, wie in den Kristallpackungen der *n*-Alkane, zueinander stehen und somit CH<sub>3</sub>...CH<sub>3</sub>-Kontakte ausbilden können, ist dies aufgrund der Verschiebung in dem hypothetischen Muster nicht möglich. Die Tatsache, dass ein weniger dichtes Motiv beobachtet wird, in dem die Methylgruppen CH<sub>3</sub>...CH<sub>3</sub>-Kontakte realisieren können, zeigt den Einfluss dieser schwachen intermolekularen Wechselwirkungen auf die Kristallstrukturen der geraden Monothiole (vgl. Abbildung 5-11).

Das geometrische Modell veranschaulicht damit im Hinblick auf die vorliegende Dichtealternanz der Monothiole, dass die ungeraden Vertreter in den Stapelebenen durch die Verschiebung ihrer Moleküle dichter gepackt vorliegen als die geraden Homologen. Allerdings ist dabei die Richtung der Verschiebung von entscheidender Bedeutung. Die folgende Abbildung zeigt die Anordnung der Molekülstapel mit horizontaler Verschiebung in umgekehrter Richtung.

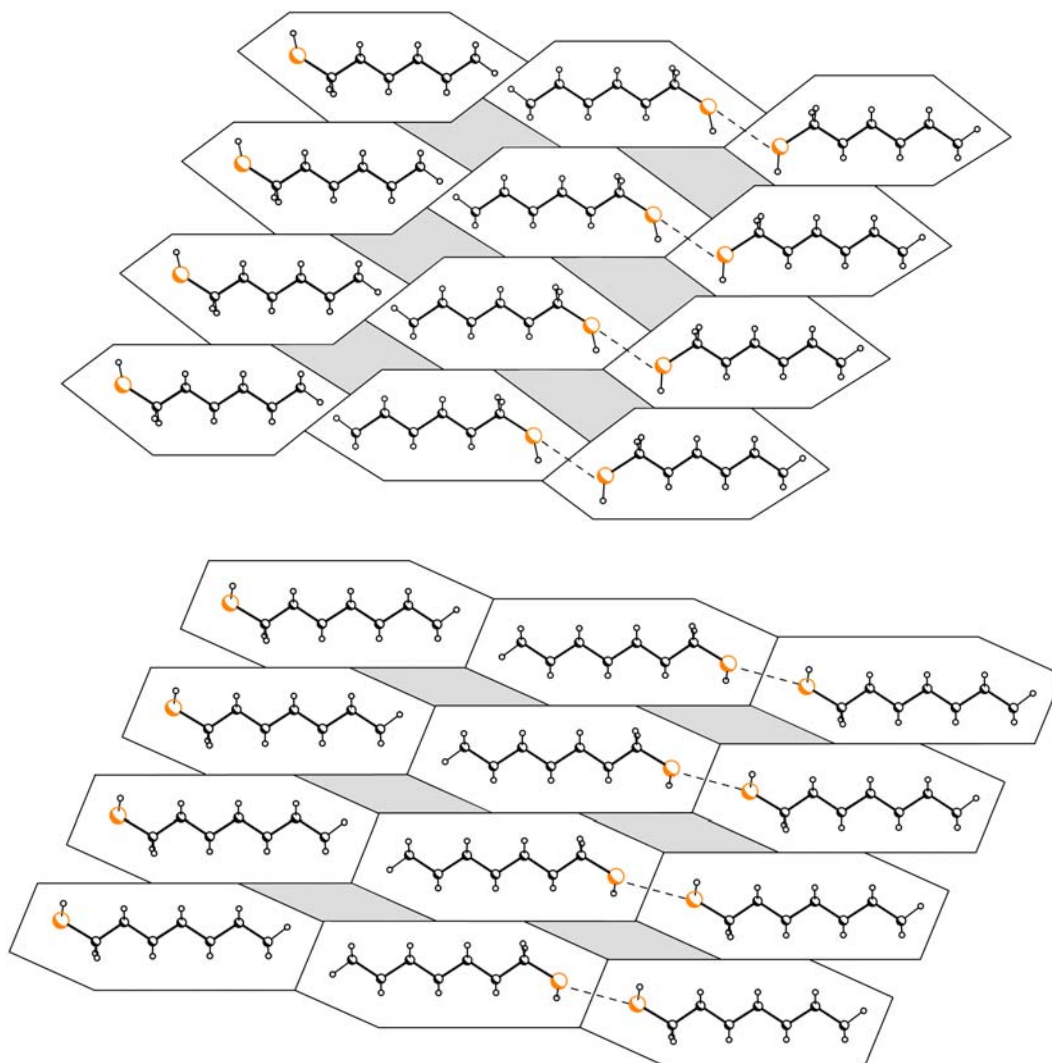


Abbildung 5-13: Schematische Darstellung der Stapelstrukturen gerad- und ungeradzahliger Monothiole am Beispiel von **34** und **35** mit entgegengesetzter horizontaler Verschiebung der Moleküle.

Die eingezeichneten Polygone verdeutlichen, dass auch bei dieser Stapelanordnung der geraden Monothiole wiederum Zwischenräume entstehen. Diese sind größer als die Lücken in der Anordnung der Moleküle ohne Verschiebung (vgl. Abbildung 5-11) und zeigen damit, dass sich die Verschiebung ungünstig auf die Packungsdichte der geraden Homologen auswirken würde. Auch in der Stapelanordnung der ungeraden Monothiole entstehen durch die Verschiebung Zwischenräume, d.h. eine lückenlose Anordnung der Moleküle können die ungeraden Monothiole nur durch eine Verschiebung in umgekehrter Richtung erreichen (vgl. Abbildung 5-12).

In Kapitel 5.3 wurde bereits erwähnt, dass die Orientierung der Methylgruppen in dem realisierten Packungsmuster der geraden Monothiole mit der eines ungeraden  $n$ -Alkans vergleichbar ist. Daher wird in diesem Fall zusätzlich das geometrische Modell der ungeradzahligen  $n$ -Alkane verwendet, um das Packungsverhalten der geradzahligen Monothiole zu charakterisieren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die ungeraden  $n$ -Alkane eine mehr und eine weniger dicht gepackte Seite ihrer Endgruppen aufweisen, die sich in kürzeren bzw. längeren Distanzen der  $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ -Kontakte äußern.<sup>[27]</sup> Abbildung 5-15 zeigt das beobachtete Packungsmotiv der geraden Monothiole mit den Trapezen der ungeraden  $n$ -Alkane. Wie in der Stapelanordnung der ungeraden  $n$ -Alkane treten hier vergleichbare Lücken zwischen den gegenüberstehenden Methylgruppen auf. Diese typischen Zwischenräume repräsentieren die längeren  $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ -Kontakte der ungeraden  $n$ -Alkane, d.h. die geraden Monothiole haben die weniger dicht gepackte Seite der gegenüberstehenden Methylgruppen realisiert.

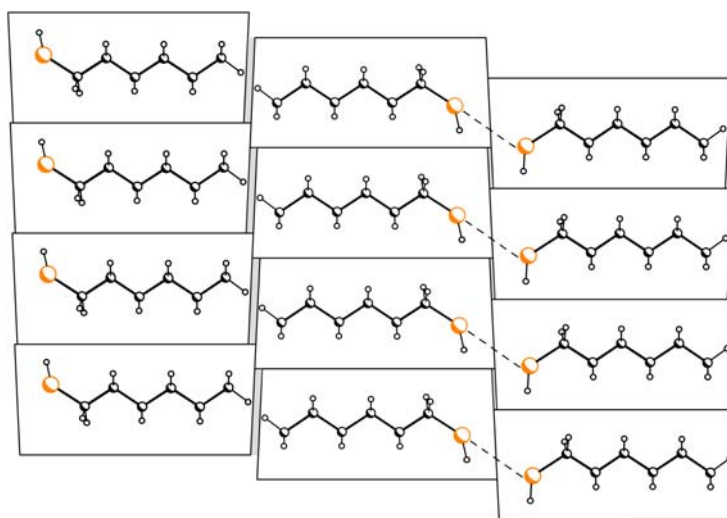


Abbildung 5-14: Schematische Darstellung der Stapelstrukturen gerad- und ungeradzahliger Monothiole am Beispiel von **34** und **35** mit vertikaler Verschiebung der Moleküle.

Um diese Anordnung zu ermöglichen, bedarf es wie bei den  $n$ -Alkanen, einer gegenseitigen Verschiebung der molekularen Stapel in vertikaler Richtung in

Bezug auf die Längsachse der Ketten. Wären die Moleküle nicht verschoben, würde folgende Stapelanordnung vorliegen (Abbildung 5-15).

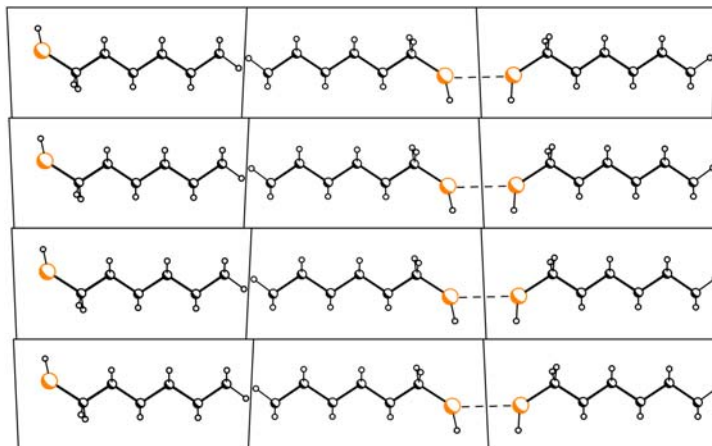


Abbildung 5-15: Schematische Darstellung der Stapelstrukturen gerad- und ungeradzahligter Monothiole am Beispiel von **34** und **35** ohne vertikaler Verschiebung der Moleküle.

Die Trapeze können in dem hypothetischen Packungsmuster lückenlos angeordnet werden. Im Vergleich zu dem beobachteten Packungsmotiv wären die Moleküle sogar dichter gepackt. Allerdings würden die Wasserstoffatome der gegenüberstehenden Methylgruppen repulsive  $H\cdots H$ -Kontakte (vgl. Abbildung 5-12) ausbilden, was die Realisierung des hypothetischen Musters verhindert.

Für die Anwendung des geometrischen Modells der geraden Monothiole ist die Darstellung ihrer Stapelstrukturen in zweidimensionaler Projektion erforderlich. Dies wird durch die Anordnung ihrer molekularen Ebenen in Abbildung 5-16 verdeutlicht. Während die Moleküle der ungeraden Monothiole in ihren Schichten planar ausgerichtet sind, bilden die Moleküle der geraden Monothiole wellenartige Ebenen.

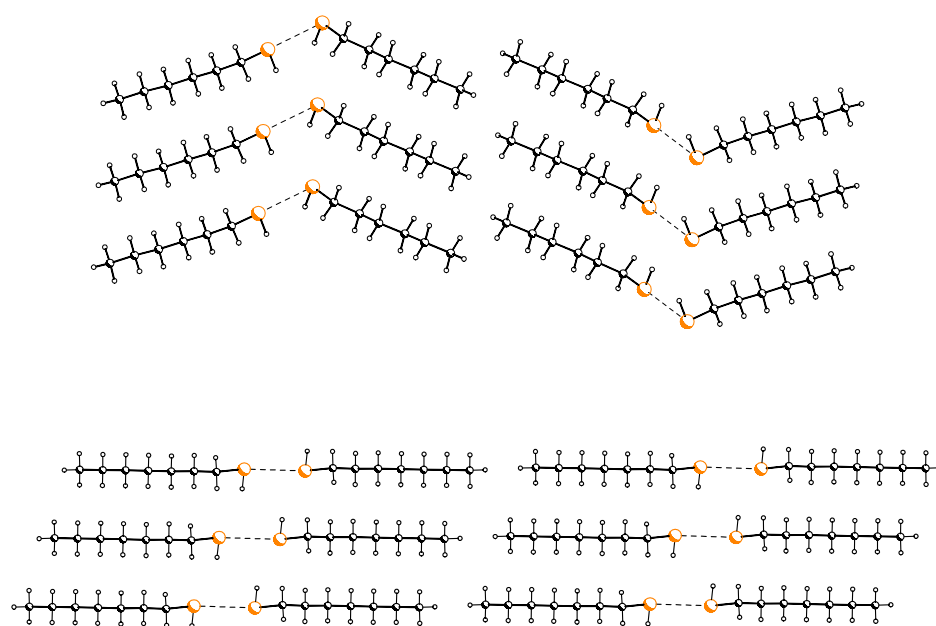


Abbildung 5-16: Anordnung benachbarter Molekülebenen in den Kristallstrukturen gerad- und ungeradzahliger Monothiole am Beispiel von **34** und **35**. Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Anordnungen der molekularen Schichten in den Kristallstrukturen der geraden und ungeraden Vertreter. Oben: Blickrichtung parallel zur (140)-Ebene; unten: Blickrichtung parallel zur  $(\bar{1}02)$ -Ebene.

Die unterschiedlichen Anordnungen der Schichten sind auf die Endgruppenkontakte zurückzuführen und zeigen damit den Einfluss der terminalen Gruppen auf die Kristallstrukturen der Monothiole. Zwischen den gegenüberstehenden Methylgruppen der geraden Homologen ist ein Versatz der Moleküle zu erkennen. Dieser wird auch zwischen den Molekülen mit den längeren  $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ -Kontakten in den Packungen der ungeraden  $n$ -Alkane gefunden. Darüber hinaus sind in der Ebenenanordnung der geraden Monothiole die Moleküle zwischen denen sich die  $\text{S} \cdots \text{S}$ -Kontakte befinden, gewinkelt zueinander orientiert. Diese Ausrichtung der Moleküle kann auf die gerichteten Wechselwirkungen des Typs I/II der  $\text{S} \cdots \text{S}$ -Kontakte zurückgeführt werden. In den ungeraden Kristallstrukturen treten dagegen  $\text{S} \cdots \text{S}$ -Kontakte des Typs III auf, die eine planare Anordnung der Moleküle zulassen (vgl. Kapitel 5.2.1). Da sich eine Methylgruppe in den ungeraden Packungen der Monothiole wie eine Thiolgruppe verhält, liegt dementsprechend

zwischen den gegenüberstehenden Methylgruppen kein Versatz der Moleküle wie in den Kristallstrukturen der geraden Monothiole vor.

Die wellenartige Anordnung der molekularen Schichten in den Packungen der geraden Monothiole führt dazu, dass die Moleküle im Vergleich zu der planaren Anordnung in den Festkörperstrukturen der ungeraden Monothiole weniger dicht packen können. Die eingezeichneten Rechtecke beschreiben die Moleküle und verdeutlichen, dass nur in der Ebenenanordnung der ungeraden Monothiole im Bereich ihrer Endgruppen Zwischenräume entstehen (Abbildung 5-17).

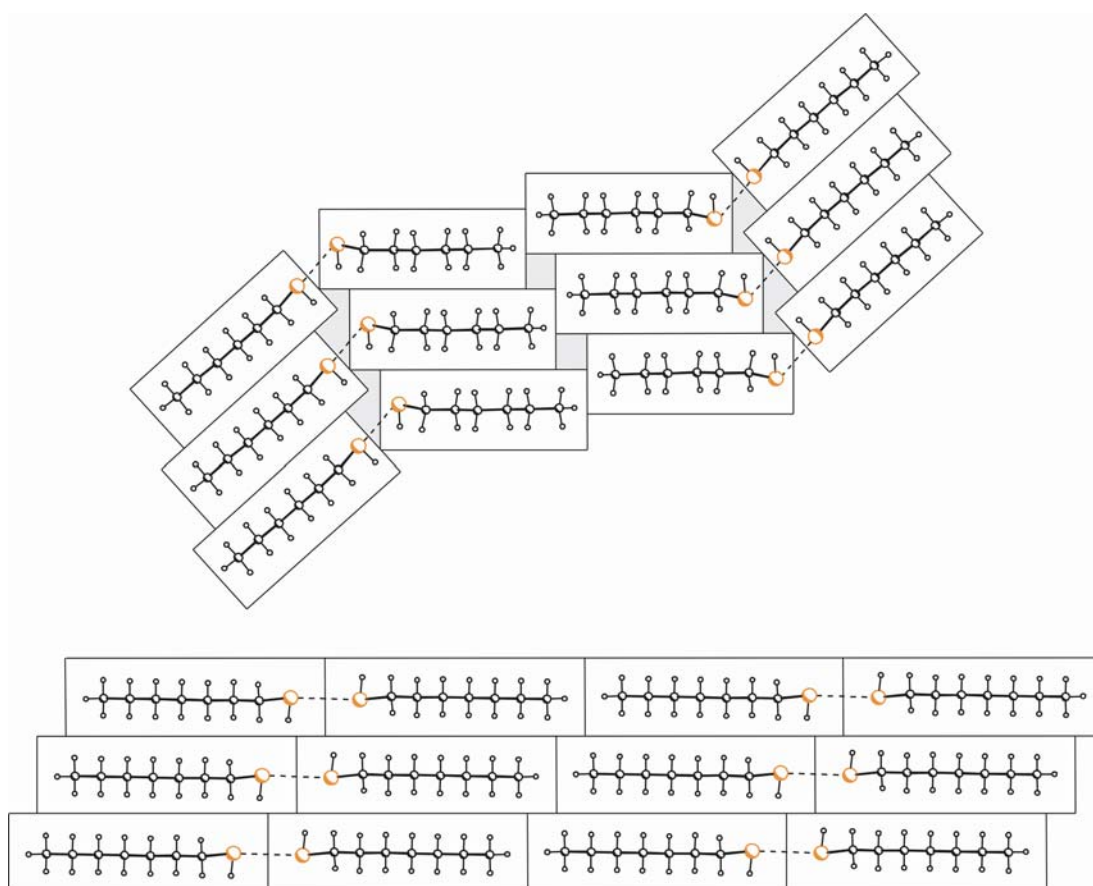


Abbildung 5-17: Schematische Darstellung der Molekülebenen gerad- und ungeradzahliger Monothiole am Beispiel von **34** und **35**. Die Rechtecke umfassen die Moleküle und veranschaulichen, dass im Gegensatz zu den Kristallpackungen der ungeraden Homologen in denen der geraden zwischen den Molekülen aus benachbarten Schichten Lücken auftreten.

Die unterschiedliche Ebenenanordnung in den Kristallstrukturen der Monothiole hat zusätzlich auch Auswirkungen auf die Distanzen  $d_{\text{inter}}$  der Moleküle aus benachbarten Schichten (Abbildung 5-18). Diese sind in den Packungen der geraden Monothiole kürzer als die entsprechenden Abstände in den Festkörperstrukturen der ungeraden Monothiole<sup>†</sup>. Dagegen verhalten sich die Distanzen  $d_{\text{intra}}$  zwischen den Molekülen, die sich in ihren Ebenen befinden, umgekehrt. Wie in Kapitel 5.3 erwähnt, treten gegenüber den ungeraden längere Abstände in den Stapelstrukturen der geraden Monothiole auf.

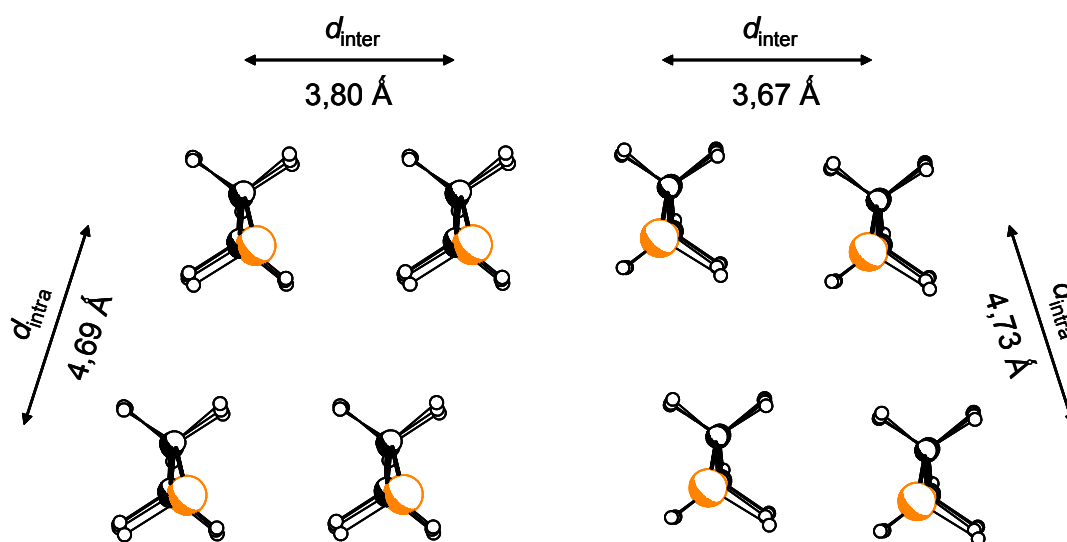


Abbildung 5-18: Zum Vergleich der Distanzen zwischen  $d_{\text{inter}}$  und in den Ebenen  $d_{\text{intra}}$  der Monothiole am Beispiel von **34** (links) und **35** (rechts).

Es ist daher anzunehmen, dass sich die Abstände kompensieren, was dazu führt, dass die Methylengruppen in den geraden und ungeraden Kristallpackungen der Monothiole vergleichbar dicht gepackt sind.

<sup>†</sup> Die Abstände zwischen den Molekülen aus angrenzenden Schichten  $d_{\text{inter}}$  entsprechen, wie im Kapitel 4.3.2 geschildert, den Distanzen  $d_{\text{(hkl)}}$  der kristallographischen Ebenen auf denen sich die Moleküle befinden. Die in Abbildung 5-18 aufgeführten Distanzen  $d_{\text{inter}}$  werden dabei als Mittelwerte der jeweiligen Schichtabstände für die geraden bzw. ungeraden Monothiole angegeben.



Im Hinblick auf die alternierenden Festkörperdichten der Monothiole ist daher nicht das Kohlenwasserstoffgerüst für die unterschiedlichen Packungsdichten verantwortlich. Die Anwendung des zweidimensionalen Modells zeigt, dass der Grund für die auftretende Alternanz im Bereich der Endgruppen zu finden ist. Unabhängig von der Form der Polygone treten Zwischenräume in dem realisierten Packungsmotiv der geraden Homologen im Gegensatz zu dem der ungeraden auf. Die lückenlose Anordnung der geometrischen Objekte setzt in den Stapelstrukturen der ungeradzahigen Vertreter eine Verschiebung der Moleküle entlang ihrer Längsachse voraus, was für die Ketten der geradzahigen Homologen nicht möglich ist. Darüber hinaus treten in den Kristallstrukturen der geraden Monothiole aufgrund der wellenartigen Anordnung ihrer molekularen Ebenen weitere Zwischenräume im Bereich ihrer terminalen Gruppen auf. Die ungeraden Monothiole sind daher insgesamt dichter gepackt als die geraden und weisen demzufolge auch relativ größere Festkörperdichten auf, was sich in ihren relativ stabileren Kristallpackungen äußert (Abbildung 5-19)<sup>†</sup>. Da die Gitterenergien wiederum mit den Schmelztemperaturen korreliert sind, alterniert damit diese physikalische Festkörpereigenschaft der Monothiole.

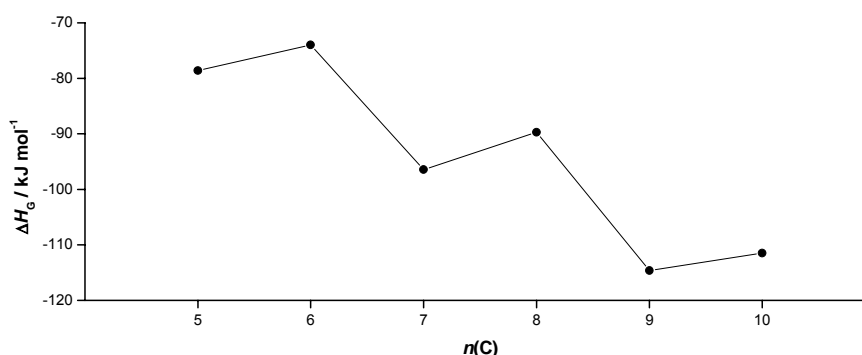


Abbildung 5-19: Verlauf der Gitterenergien  $\Delta H_G$  der Monothiole mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome  $n(\text{C})$ .

<sup>†</sup> Die Berechnungen der Gitterenergien wurden mit dem Programm FlexCryst durchgeführt.<sup>[28]</sup>

Das inverse Alternanzverhalten der Schmelzpunkte ist auch, wie bei den bereits diskutierten Reihen, auf die Unterschiede in den Kristallstrukturen der Monothiole zurückzuführen. Diese werden wiederum durch den unterschiedlichen Einfluss der terminalen Gruppen hervorgerufen. Die Analyse der Kristallpackungen zeigt, dass die ungeraden Monothiole und die geraden Dithiole isomorph kristallisieren. Von entscheidender Bedeutung ist dabei, dass eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe wie eine  $\text{SH}$ -Gruppe packt (Abbildung 5-20).



Abbildung 5-20: Darstellung der Endgruppenanordnung in den Kristallstrukturen der ungeradzahligen Monothiole. Bemerkenswert ist die übereinstimmende Kontaktgeometrie der jeweils gegenüberstehenden Methylgruppen im Vergleich zu den Thiolgruppen.

Die ungeraden Monothiole lassen dies zu, da sich dadurch ihre  $\text{S}\cdots\text{S}$ -Kontakte nicht verschlechtern und diese, im Vergleich zu den  $\text{CH}_3\cdots\text{CH}_3$ -Kontakten, die Kristallstrukturen stärker stabilisieren.<sup>[43]</sup> In den Kristallpackungen der geraden Monothiole sind hingegen strukturelle Ähnlichkeiten mit denen der ungeraden  $n$ -Alkane zu erkennen. Allerdings können die entsprechenden Homologen keine isomorphen Festkörperstrukturen aufweisen, da im Gegensatz zu einer Methylgruppe eine Thiolgruppe auch gerichtete Wechselwirkungen eingehen kann. Diese äußern sich in dem Typ I/II der  $\text{S}\cdots\text{S}$ -Kontakte und stabilisieren die Kristallpackungen hinreichend, so dass von den beiden möglichen  $\text{CH}_3\cdots\text{CH}_3$ -Kontakten der ungeraden  $n$ -Alkane die schlechtere Alternative in Form des längeren Kontaktes realisiert wird.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das seit mehr als einem Jahrhundert bekannte Phänomen der Schmelzpunktalternanz kann für die regelmäßig kristallisierenden Vertreter aus den Reihen der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane sowie der  $\alpha$ -Alkanthiole erklärt werden. Dabei ist es gelungen, die makroskopische Größe Schmelzpunkt auf submikroskopischer Ebene mit den Kristallpackungen zu verknüpfen.

Die Analyse der Festkörperstrukturen erlaubt einen Einblick in das Wechselspiel zwischen den hydrophoben Wechselwirkungen des Kohlenwasserstoffgerüsts und den Wechselwirkungen der terminalen Gruppen, die im Zusammenhang mit den molekularen Symmetrien stehen.

Die geradzahligen Vertreter der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane stellen ein Optimum hinsichtlich ihrer Festkörperdichten und intermolekularen Wechselwirkungen dar, wobei eine verschobene Stapelanordnung entsteht. Die ungeradzahligen Homologen sind aufgrund ihrer molekularen Symmetrie nicht in der Lage dieses Optimum zu erreichen und realisieren damit Kristallpackungen, die einen Kompromiss darstellen. Bei den  $\alpha,\omega$ -Dichloralkanen äußert sich dieser durch die *gauche*-Konformation der Endgruppen, hingegen umgehen die  $\alpha,\omega$ -Dibrom- und  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane den Konflikt durch die Anordnung der Moleküle ohne Verschiebung in ihren Stapeln. Die Kristallstrukturen der ungeraden Homologen beeinflussen damit entscheidend den Verlauf der Festkörperdichten und Gitterenergien.

Im Hinblick auf die alternierenden Festkörpereigenschaften der Monothiole ist wiederum die Beziehung zwischen dem Kohlenwasserstoffgerüst und den Endgruppen zu berücksichtigen. In den Kristallpackungen ist der Einfluss der unterschiedlichen Endgruppen wiederzuerkennen. Dieser äußert sich bei den geraden Monothiolen in strukturellen Gemeinsamkeiten mit den ungeraden *n*-Alkanen. Im Vergleich dazu kristallisieren die ungeraden Monothiole isomorph zu den geraden Dithiolen. Dies hat ein inverses Alternernanzverhalten der Festkörpereigenschaften zur Folge. Die Vernetzung der

Informationen ähnlicher Reihen, die durch den Austausch einer Gruppe zueinander inverses Alternanzverhalten zeigen, könnten darüber hinaus zu einem weitaus umfassenderen Gesamtverständnis beitragen.

Die gewonnenen Erkenntnisse über Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen der geraden und ungeraden Vertreter der Serien zeigen, dass alternierende Schmelzpunkte auf wenige Unterschiede in den Kontakten der Endgruppen zurückzuführen sind. Trotz der Vergleichbarkeit der untersuchten Reihen führen subtile Unterschiede in den Wechselwirkungen ihrer Endgruppen doch zu charakteristisch anderen Packungen, wobei die entschlüsselten Zusammenhänge zwischen der Natur ihrer terminalen Gruppen und der Symmetrie der Moleküle nur bedingt übertragen werden können. Ein vollständiges Bild der komplexen Zusammenhänge gelingt jedoch nur durch eine vernetzte Betrachtungsweise. Die Entwicklung eines tieferen Verständnisses für das Phänomen der Schmelzpunktalternanz fordert allerdings stets auch die Entwicklung alternativer Erklärungsansätze, um den Unterschieden in den Kristallpackungen gerecht werden zu können.

Mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen werden die Eigenschaften der Kristallpackungen von homologen Serien durch die Wechselwirkungen der Methylengruppen bestimmt. Bei kleineren Vertretern ist hingegen der relativ größere Einfluss der Endgruppen auf ihre Kristallstrukturen von entscheidender Bedeutung. Daher realisieren die Anfangsglieder von homologen Reihen unregelmäßige Kristallstrukturen im Vergleich zu ihren längeren Vertretern. Sowohl die  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane, als auch die Monothiole zeigen dieses Verhalten. Dabei ist ein verstärktes Auftreten von polymorphen Kristallstrukturen der kleineren Homologen zu beobachten. Polymorphie kann jedoch auch bei den längerkettigen Vertretern auftreten, was die Analyse der Packungsausreißer zeigt.

Diese Verhaltensweise stellt die Anwendung im Bereich Struktur-Eigenschaftsbeziehung vor neue Herausforderungen, die es gilt in der Zukunft anzunehmen. Dabei stellt sich in weiteren Untersuchungen die Frage, in wie weit auch bei den kurzkettigen Homologen das alternierende

Verhalten ihrer Schmelzpunkte auf Packungseigenschaften zurückgeführt werden kann.

In die Untersuchung des Alternanzphänomens wurde neben der Festkörperdichte die Gitterenergie als weitere physikalische Eigenschaft der jeweiligen Reihen mit einbezogen. Die Ergebnisse zeigen, dass nicht in jedem Fall eine Korrelation der Festkörperdichten mit den alternierenden Schmelzpunkten besteht. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache scheint die Alternanz der Dichten eine hinreichende aber eben nicht notwendige Bedingung für das Auftreten der Schmelzpunktalternanz zu sein. Die Gitterenergie hingegen ist mit den Schmelzpunkten in den vorliegenden Fällen korreliert. Das Verständnis der hier liegenden relativen Unterschiede zwischen geraden und ungeraden Homologen ist damit von entscheidender Bedeutung. Sie ist der Schlüssel zur Aufklärung der Schmelzpunktalternanz.

Um die vorstehenden Untersuchungen und Betrachtungen durchführen zu können, mussten vollständige Serien der Kristallstrukturanalysen angefertigt werden. Die Strukturbestimmungen, die größtenteils höchst diffizil waren, wurden bis auf eine mit Hilfe der *in situ* Kristallzucht erstellt.

## 7 Anhang

### 7.1 Daten aus thermoanalytischen Untersuchungen

Die Differentialthermogramme der Vertreter aus den Reihen  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane wurden mit einem NETZSCH 204-DSC aufgenommen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit dem Programm PROTEUS V4.1.2. Die thermoanalytischen Untersuchungen der homologen  $\alpha$ -Alkanthiole sind mit einem DuPont 9900-DSC durchgeführt worden. Zur Auswertung der Thermogramme wurde das Programm General V2.2.A verwendet. Die in den folgenden Tabellen aufgeführten Schmelzpunkte wurden folgenden Quellen entnommen.<sup>[4;5]</sup>

Tabelle 7-1: Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Dichloralkane

$n(\text{C})$	$T_{\text{Smp.}}(\text{Lit.})$	$T_{\text{Smp.}}(\text{DSC})$
1	-95,15	-95,70
2	-35,50	-36,83
3	-99,50	-70,12
4	-37,30	-37,90
5	-72,80	-71,43
6	-14,90	-21,87
7	—	-50,67
8	-8,00	-2,70
9	—	-35,80
10	15,60	11,47

Tabelle 7-2: Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane

$n(\text{C})$	$T_{\text{Smp.}}(\text{Lit.})$	$T_{\text{Smp.}}(\text{DSC})$
1	-52,50	-54,10
2	9,90	6,60
3	-34,20	-34,90
4	-16,50	-17,90
5	-39,50	-40,90
6	-2,30	-2,60
7	-41,70	-42,50
8	15,50	10,00
9	-22,50	-21,30
10	28,00	21,00

Tabelle 7-3: Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Diiodalkane

$n(\text{C})$	$T_{\text{Smp.}}(\text{Lit.})$	$T_{\text{Smp.}}(\text{DSC})$
1	6,10	7,39
2	83,00	79,50
3	-20,00	-22,80
4	5,80	4,40
5	9,00	5,60
6	9,50	4,30
7	0,00	-1,00
8	18,50	12,30
9	13,50	13,80
10	28,00	25,10

Tabelle 7-4: Schmelzpunkte der  $\alpha$ -Alkanthiole

$n(\text{C})$	$T_{\text{Smp.}}(\text{Lit.})$	$T_{\text{Smp.}}(\text{DSC})$
3	-113,30	-110,07
4	-115,70	-112,11
5	-75,70	-70,88
6	-81,00	-77,64
7	-43,00	-42,96
8	-49,20	-48,51
9	-20,10	-16,44
10	-26,00	-22,50



## 7.2 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Die Messung der Röntgenstrukturdaten aller Verbindungen mit Ausnahme des 1,2-Diiodethans **22** erfolgte auf einem Nicolet R3m/V-Diffraktometer mit einer Molybdän-Röntgenröhre ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und einem Graphitmonochromator. Die Absorptionskorrekturen sind mit dem Programm XEMP V4.2 durchgeführt worden.

Die Strukturdaten von **22** wurden mit einem Siemens SMART-Diffraktometer unter Anwendung einer Molybdän-Röntgenröhre ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und eines Graphitmonochromators gemessen. Zur Datenreduktion wurde das Programm SAINT V6.02A und für die Absorptionskorrektur das Programm SADABS V2.03 verwendet.

Die Strukturlösungen und Verfeinerungen wurden mit dem Programmpaket SHELXTL V6.12a<sup>[121]</sup> durchgeführt. Die Positionen der Nichtwasserstoffatome sind dabei frei und anisotrop verfeinert worden. Die Wasserstoffatome der Methylen- und Methylgruppen wurden in einer idealisierten Position relativ zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen der SH-Gruppen wurden aus den jeweiligen Differenz-Fourier-Karten entnommen und in idealisierter Geometrie relativ zu den Schwefelatomen isotrop verfeinert.

Die Atomkoordinaten und Versetzungsparameter der Kristallstrukturen von **3** - **38** sind im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Boese hinterlegt<sup>†</sup>.

---

<sup>†</sup> Prof. Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Fachbereich Chemie, Campus Essen

D-45117 Essen

Tabelle 7-5: Daten zur Strukturbestimmung von **3**.

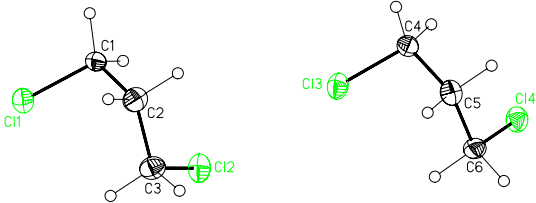
Name: 1,3-Dichlorpropan					
Formel:	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>				
Code:	dc3xcs2r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	177				
Messtemperatur / K:	150				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	1,57 - 26,13	Raumgruppe:	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>a</i> / Å:	9,2340(18)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	8	<i>b</i> / Å:	12,962(3)
Reflexe gesamt:	1677	Volumen / Å <sup>3</sup> :	1045,6(4)	<i>c</i> / Å:	8,7360(17)
Reflexe unabhängig:	985	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,435	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0385	Reflexe (Zelle):	50	$\beta$ / °:	90,00
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	464	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0409	Daten:	832
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	1,067	Goodness-of-fit:	1,061	Restraints:	1
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,210/0,320	Parameter:	91
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0349	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0795
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0495	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0852

Tabelle 7-6: Daten zur Strukturbestimmung von 4.

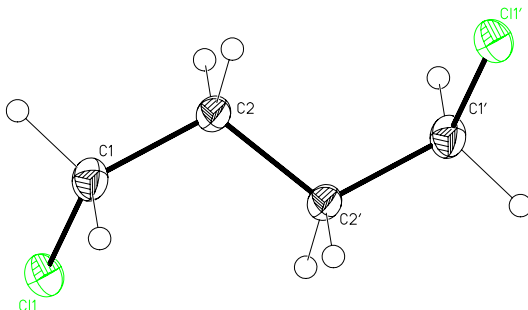
Name: 1,4-Dichlorbutan					
Formel:	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>				
Code:	dc4xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	210				
Messtemperatur / K:	150				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	3,23 - 30,00	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>a</i> / Å:	6,3233(13)
Abtastung:	Wyckoff	Z:	2	<i>b</i> / Å:	5,5582(11)
Reflexe gesamt:	1545	Volumen / Å <sup>3</sup> :	301,03(10)	<i>c</i> / Å:	8,5899(17)
Reflexe unabhängig:	878	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	1,401	α / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0288	Reflexe (Zelle):	50	β / °:	94,36(3)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	γ / °:	90,00
Gesamtelektronen/F(000):	132	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0253	Daten:	824
μ / mm <sup>-1</sup> :	0,935	Goodness-of-fit:	1,121	Restraints:	0
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,174/0,283	Parameter:	29
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0228	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0583
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0246	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0592

Tabelle 7-7: Daten zur Strukturbestimmung von 5.

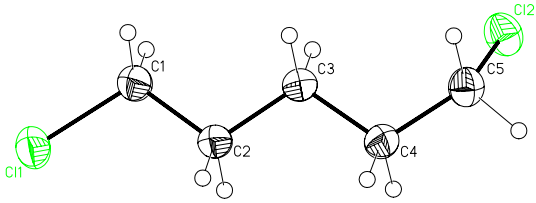
Name: 1,5-Dichlorpentan					
Formel:	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub>				
Code:	dc5xcs1r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	190				
Messtemperatur / K:	150				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,28 - 30,05	Raumgruppe:	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> / Å:	5,2060(9)
Abtastung:	Wyckoff	Z:	2	<i>b</i> / Å:	7,7939(15)
Reflexe gesamt:	2669	Volumen / Å <sup>3</sup> :	353,42(13)	<i>c</i> / Å:	9,109(2)
Reflexe unabhängig:	2071	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,401	$\alpha$ / °:	80,747(17)
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0236	Reflexe (Zelle):	50	$\beta$ / °:	81,323(17)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	77,401(14)
Gesamtelektronen/F(000):	148	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0340	Daten:	1847
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	0,803	Goodness-of-fit:	1,227	Restraints:	0
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,286/0,385	Parameter:	65
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0255	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0658
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0322	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0953





Tabelle 7-10: Daten zur Strukturbestimmung von **8**.

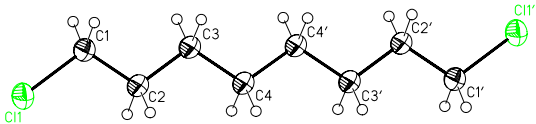
Name:1,8-Dichloroctan					
Formel:	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub>				
Code:	dc8xcs1r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	260				
Messtemperatur / K:	150				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,36 - 30,05	Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> /n	a / Å:	5,4156(13)
Abtastung:	Wyckoff	Z:	2	b / Å:	5,2084(13)
Reflexe gesamt:	2756	Volumen / Å <sup>3</sup> :	911,7(4)	c / Å:	17,515(5)
Reflexe unabhängig:	1436	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	1,247	α / °:	90,00
R <sub>int</sub> :	0,0189	Reflexe (Zelle):	50	β / °:	99,08(2)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	γ / °:	90,00
Gesamtelektronen/F(000):	196	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0387	Daten:	1341
μ / mm <sup>-1</sup> :	0,598	Goodness-of-fit:	1,044	Restraints:	0
		e <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,159/0,358	Parameter:	47
		R <sub>1</sub> (beob.):	0,0240	wR <sub>2</sub> (beob.):	0,0680
		R <sub>1</sub> (alle):	0,0262	wR <sub>2</sub> (alle):	0,0696







Tabelle 7-13: Daten zur Strukturbestimmung von **13**.

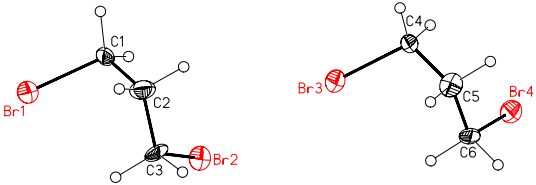
Name: 1,3-Dibrompropan Formel: $C_3H_6Br_2$ Code: db3xcs3r Kristallgröße / mm: 0,3 Ø Kristallfarbe: farblos Zuchttemperatur / K: 220 Messtemperatur / K: 200		
Messdaten	Zelldaten	
2 $\theta$ -Bereich / °: 1,53 - 24,99	Raumgruppe: $Pca2_1$	$a$ / Å: 8,9451(14)
Abtastung: Wyckoff	$Z$ : 8	$b$ / Å: 13,311(4)
Reflexe gesamt: 2566	Volumen / Å <sup>3</sup> : 1138,4(5)	$c$ / Å: 9,561(2)
Reflexe unabhängig: 1035	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> : 2,356	$\alpha$ / °: 90,00
$R_{\text{int}}$ : 0,0534	Reflexe (Zelle): 50	$\beta$ / °: 90,00
Standardreflexe: 2 / 100	2 $\theta$ -Bereich / °: 20 - 25	$\gamma$ / °: 90,00
Gesamtelektronen/F(000): 424	Verfeinerung	
Extinktionskorrektur: ja	Gewichtung: 0,0161	Daten: 808
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> : 14,082	Goodness-of-fit: 1,004	Restraints: 1
Abs.-Korrektur: empirisch	$e_{\text{min/max}}$ /eÅ <sup>-3</sup> : -0,498/0,485	Parameter: 92
Transmission: 0,744/0,974	$R_{1(\text{beob.})}$ : 0,0341	$wR_{2(\text{beob.})}$ : 0,0499
$R_{\text{merge(vor/nach)}}$ : 0,0702/0,0329	$R_{1(\text{alle})}$ : 0,0553	$wR_{2(\text{alle})}$ : 0,0538

Tabelle 7-14: Daten zur Strukturbestimmung von **14**.

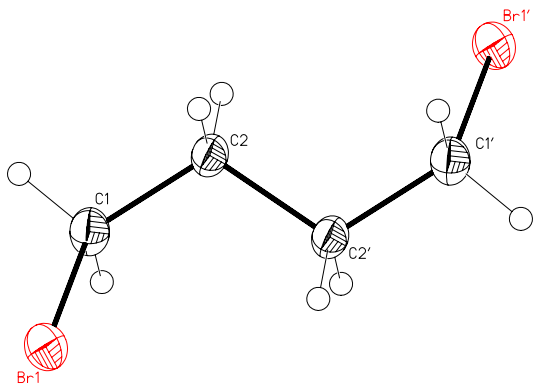
Name: 1,4-Dibrombutan					
Formel:	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>				
Code:	db4xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,2 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	240				
Messtemperatur / K:	200				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	3,11 - 29,99	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>a</i> / Å:	6,5710(14)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	5,6819(9)
Reflexe gesamt:	1612	Volumen / Å <sup>3</sup> :	328,96(11)	<i>c</i> / Å:	8,8345(16)
Reflexe unabhängig:	928	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	2,180	α / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0559	Reflexe (Zelle):	50	β / °:	94,202(16)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	γ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	204	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0399	Daten:	681
μ / mm <sup>-1</sup> :	12,191	Goodness-of-fit:	1,064	Restraints:	0
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup> :	-1,217/0,692	Parameter:	29
Transmission:	0,765/0,957	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0407	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0807
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0728/0,0474	<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0633	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0876

Tabelle 7-15: Daten zur Strukturbestimmung von **15**.

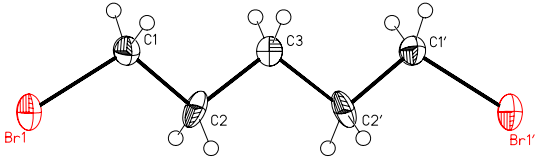
Name: 1,5-Dibrompentan					
Formel:	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>				
Code:	db5xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,2 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	200				
Messtemperatur / K:	200				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	3,24 - 30,00	Raumgruppe:	<i>I</i> 2	<i>a</i> / Å:	6,5601(5)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	4,6271(3)
Reflexe gesamt:	2222	Volumen / Å <sup>3</sup> :	381,98(5)	<i>c</i> / Å:	12,6380(9)
Reflexe unabhängig:	1115	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	1,999	α / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0384	Reflexe (Zelle):	50	β / °:	95,299(6)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	γ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	220	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0265	Daten:	931
μ / mm <sup>-1</sup> :	10,505	Goodness-of-fit:	1,080	Restraints:	1
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,382/0,620	Parameter:	34
Transmission:	0,844/0,980	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0284	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0605
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0580/0,0331	<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0408	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0651

Tabelle 7-16: Daten zur Strukturbestimmung von **16**.

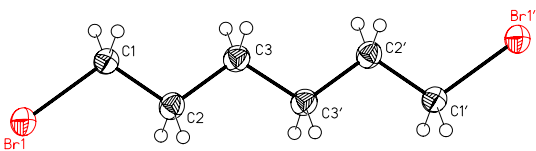
Name: 1,6-Dibromhexan					
Formel:	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub>				
Code:	db6xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,2 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	230				
Messtemperatur / K:	200				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,80 - 30,01	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>a</i> / Å:	5,5089(14)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	5,3592(11)
Reflexe gesamt:	2222	Volumen / Å <sup>3</sup> :	429,26(19)	<i>c</i> / Å:	14,566(4)
Reflexe unabhängig:	1115	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,888	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0384	Reflexe (Zelle):	50	$\beta$ / °:	93,46(2)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	220	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0261	Daten:	842
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	9,354	Goodness-of-fit:	1,080	Restraints:	0
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup> :	-0,336/0,450	Parameter:	38
Transmission:	0,886/0,961	<i>R</i> <sub>1</sub> (beob.):	0,0368	<i>wR</i> <sub>2</sub> (beob.):	0,0718
<i>R</i> <sub>merge</sub> (vor/nach):	0,0283/0,0253	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle):	0,0709	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle):	0,0818

Tabelle 7-17: Daten zur Strukturbestimmung von **17**.

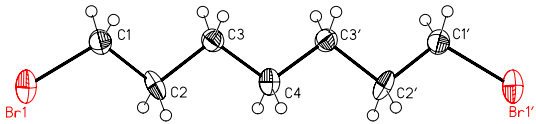
Name: 1,7-Dibromheptan					
Formel:	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub>				
Code:	db7xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,2 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	200				
Messtemperatur / K:	200				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,64 - 29,97	Raumgruppe:	<i>I</i> 2	<i>a</i> / Å:	8,9952(17)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	4,6535(10)
Reflexe gesamt:	1487	Volumen / Å <sup>3</sup> :	480,03(16)	<i>c</i> / Å:	11,665(2)
Reflexe unabhängig:	1407	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,785	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0322	Reflexe (Zelle):	50	$\beta$ / °:	100,545(15)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	252	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0427	Daten:	1011
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	8,370	Goodness-of-fit:	1,067	Restraints:	1
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup> :	-0,595/0,535	Parameter:	43
Transmission:	0,892/0,966	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0393	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0850
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0255/0,0227	<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0662	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0962

Tabelle 7-18: Daten zur Strukturbestimmung von **18**.

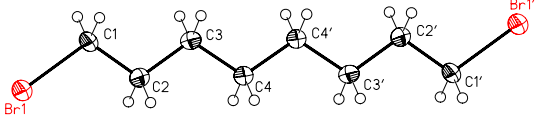
Name: 1,8-Dibromoctan			
Formel:	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub>		
Code:	db8xcs0r		
Kristallgröße / mm:	0,2 Ø		
Kristallfarbe:	farblos		
Zuchttemperatur / K:	230		
Messtemperatur / K:	200		
Messdaten		Zelldaten	
2θ-Bereich / °:	2,27 - 30,05	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2
Reflexe gesamt:	3201	Volumen / Å <sup>3</sup> :	524,8(3)
Reflexe unabhängig:	1539	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,722
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0675	Reflexe (Zelle):	47
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	268	<b>Verfeinerung</b>	
Extinktionskorrektur:	ja		
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	7,661		
Abs.-Korrektur:	empirisch		
Transmission:	0,852/0,947		
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0241/0,0196		
		Gewichtung:	0,1086
		Goodness-of-fit:	1,018
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-1,675/1,340
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0653
		<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,1590
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,1053
		<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,1832

Tabelle 7-19: Daten zur Strukturbestimmung von **19**.

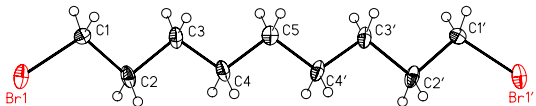
Name: 1,9-Dibromnonan					
Formel:	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub>				
Code:	db9xcs1r				
Kristallgröße / mm:	0,2 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	230				
Messtemperatur / K:	200				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,18 - 29,98	Raumgruppe:	<i>I</i> 2	<i>a</i> / Å:	11,368(7)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	4,653(3)
Reflexe gesamt:	1676	Volumen / Å <sup>3</sup> :	572,5(5)	<i>c</i> / Å:	11,490(5)
Reflexe unabhängig:	1219	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,659	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0672	Reflexe (Zelle):	46	$\beta$ / °:	109,60(4)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	284	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,1488	Daten:	736
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	7,027	Goodness-of-fit:	1,036	Restraints:	1
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup> :	-0,938/1,569	Parameter:	51
Transmission:	0,587/0,936	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0791	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,1966
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0502 / 0,0323	<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,1357	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,2531



Tabelle 7-20: Daten zur Strukturbestimmung von **20**.

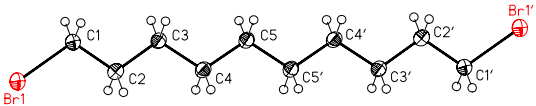
Name: 1,10-Dibromdecan			
Formel:	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub>		
Code:	db1xcs1r		
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø		
Kristallfarbe:	farblos		
Zuchttemperatur / K:	220		
Messtemperatur / K:	200		
Messdaten		Zelldaten	
2θ-Bereich / °:	1,92 - 30,12	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2
Reflexe gesamt:	2310	Volumen / Å <sup>3</sup> :	615,5(5)
Reflexe unabhängig:	1806	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	1,619
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0414	Reflexe (Zelle):	47
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	300	Verfeinerung	
Extinktionskorrektur:	ja		
μ / mm <sup>-1</sup> :	6,541	Gewichtung:	0,0361
Abs.-Korrektur:	empirisch	Goodness-of-fit:	1,018
Transmission:	0,844/0,940	<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,361 / 0,513
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0256/0,0151	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0398
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0766
		Daten:	1211
		Restraints:	0
		Parameter:	56
		<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0738
		<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0844

Tabelle 7-21: Daten zur Strukturbestimmung von **22**.

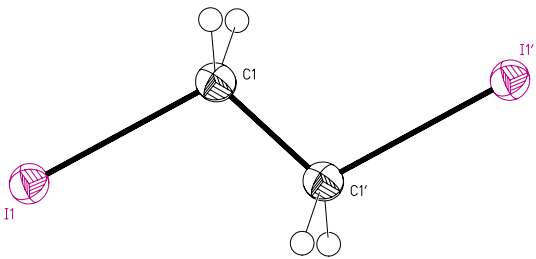
Name: 1,2-Diodethan Formel: $C_2H_4I_2$ Code: diioet1m Kristallgröße / mm: 0,38 · 0,35 · 0,31 durch Sublimation Kristallfarbe: farblos Messtemperatur / K: 120			
Messdaten	Zelldaten		
2 $\theta$ -Bereich / °: 3,16 - 28,51	Raumgruppe: $P2_1/n$	$a$ / Å: 4,5901(3)	
Abtastung: Narrow-Frame	Z: 2	$b$ / Å: 12,8808(8)	
Reflexe gesamt: 2257	Volumen / Å <sup>3</sup> : 270,21(3)	$c$ / Å: 4,7229(3))	
Reflexe unabhängig: 539	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> : 3,464	$\alpha$ / °: 90,00	
$R_{\text{int}}$ : 0,0450	Reflexe (Zelle): 1729	$\beta$ / °: 104,606(2)	
	2 $\theta$ -Bereich / °: 3,16 - 28,51	$\gamma$ / °: 90,00	
Gesamtelektronen/F(000): 244	Verfeinerung		
Extinktionskorrektur: ja	Gewichtung: 0,0882	Daten: 473	
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> : 11,462	Goodness-of-fit: 1,106	Restraints: 0	
Abs.-Korrektur: empirisch	$e_{\text{min/max}}$ /eÅ <sup>-3</sup> : -4,015/3,386	Parameter: 20	
Transmission: 0,375/1,000	$R_{1(\text{beob.})}$ : 0,0482	$wR_{2(\text{beob.})}$ : 0,1179	
$R_{\text{merge(vor/nach)}}$ : 0,1168/0,0446	$R_{1(\text{alle})}$ : 0,0515	$wR_{2(\text{alle})}$ : 0,1203	

Tabelle 7-22: Daten zur Strukturbestimmung von **23**.

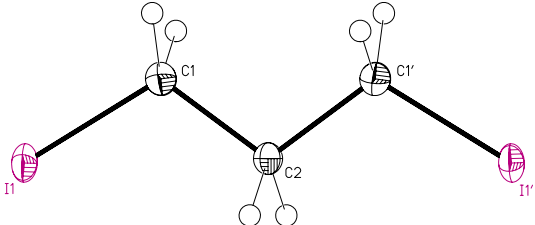
Name: 1,3-Diodpropan			
Formel:	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> I <sub>2</sub>		
Code:	diiopr1r		
Kristallgröße / mm:	0,1 Ø		
Kristallfarbe:	farblos		
Zuchttemperatur / K:	240		
Messtemperatur / K:	120		
Messdaten		Zelldaten	
2 $\theta$ -Bereich / °:	3,41 - 25,03	Raumgruppe:	<i>I</i> 2/a
Abtastung:	Wyckoff	Z:	4
Reflexe gesamt:	1128	Volumen / Å <sup>3</sup> :	645,2(5)
Reflexe unabhängig:	575	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	3,046
$R_{\text{int}}$ :	0,0654	Reflexe (Zelle):	31
Standardreflexe:	2 / 100	2 $\theta$ -Bereich / °:	20 - 25
Gesamtelektronen/F(000):	520	Verfeinerung	
Extinktionskorrektur:	ja		
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	9,609	Gewichtung:	0,0114
Abs.-Korrektur:	empirisch	Goodness-of-fit:	1,123
Transmission:	0,907/1,000	$e_{\text{min/max}}$ /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,545/0,375
$R_{\text{merge(vor/nach)}}$ :	0,0288/0,0267	$R_{1(\text{beob.})}$ :	0,0150
		$R_{1(\text{alle})}$ :	0,0151
		Daten:	571
		Restraints:	0
		Parameter:	25
		$wR_{2(\text{beob.})}$ :	0,0369
		$wR_{2(\text{alle})}$ :	0,0370

Tabelle 7-23: Daten zur Strukturbestimmung von **24**.

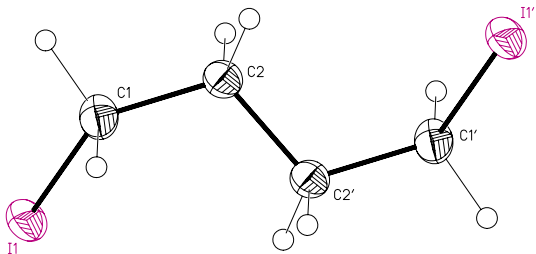
Name: 1,4-Diiodbutan					
Formel:	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> I <sub>2</sub>				
Code:	diiobu0r				
Kristallgröße / mm:	0,1 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	225				
Messtemperatur / K:	120				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,89 - 29,95	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>a</i> / Å:	8,124(5)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	5,917(4)
Reflexe gesamt:	2170	Volumen / Å <sup>3</sup> :	372,4(4)	<i>c</i> / Å:	8,575(6)
Reflexe unabhängig:	1079	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	2,764	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0447	Reflexe (Zelle):	33	$\beta$ / °:	115,38(5)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	276	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0438	Daten:	980
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	8,331	Goodness-of-fit:	1,038	Restraints:	0
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,517/1,617	Parameter:	29
Transmission:	0,807/0,898	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0293	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0758
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0331/0,0323	<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0327	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0781

Tabelle 7-24: Daten zur Strukturbestimmung von **25**.

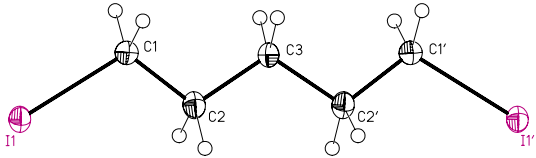
Name: 1,5-Diodpentan					
Formel:	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> I <sub>2</sub>				
Code:	diiope4r				
Kristallgröße / mm:	0,1 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	225				
Messtemperatur / K:	120				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	3,12 - 29,98	Raumgruppe:	<i>I</i> 2	<i>a</i> / Å:	7,1453(14)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	4,6025(9)
Reflexe gesamt:	1330	Volumen / Å <sup>3</sup> :	372,4(4)	<i>c</i> / Å:	12,907(3)
Reflexe unabhängig:	1239	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	2,550	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0176	Reflexe (Zelle):	50	$\beta$ / °:	96,32(3)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	292	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0474	Daten:	1188
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	7,359	Goodness-of-fit:	1,041	Restraints:	1
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-1,266/1,855	Parameter:	33
Transmission:	0,652/0,724	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0263	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0683
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0210/0,0190	<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0276	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0696

Tabelle 7-25: Daten zur Strukturbestimmung von **26**.

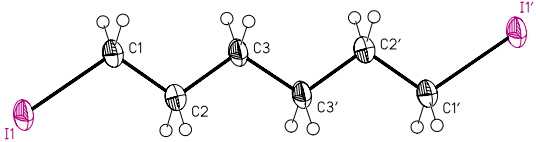
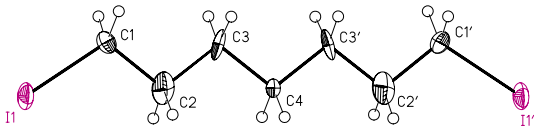
Name: 1,6-Diodhexan			
Formel:	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub>		
Code:	diihe0r		
Kristallgröße / mm:	0,1 Ø		
Kristallfarbe:	farblos		
Zuchttemperatur / K:	230		
Messtemperatur / K:	120		
Messdaten		Zelldaten	
2 $\theta$ -Bereich / °:	3,04 - 30,10	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2
Reflexe gesamt:	2679	Volumen / Å <sup>3</sup> :	468,7(3)
Reflexe unabhängig:	1372	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	2,395
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0607	Reflexe (Zelle):	50
Standardreflexe:	2 / 100	2 $\theta$ -Bereich / °:	20 - 25
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	308	Verfeinerung	
Extinktionskorrektur:	nein		
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	6,630	Gewichtung:	0,0282
Abs.-Korrektur:	empirisch	Goodness-of-fit:	1,234
Transmission:	0,415/0,672	<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-1,729/1,447
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0457/0,0181	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0280
		<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0734
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0302
		<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0747

Tabelle 7-26: Daten zur Strukturbestimmung von **27<sup>†</sup>**.

Name:1,7-Diiodheptan					
Formel:	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> I <sub>2</sub>				
Code:	diiohp0r				
Kristallgröße / mm:	0,1 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	220				
Messtemperatur / K:	120				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,38 - 30,03	Raumgruppe:	<i>I</i> 2	<i>a</i> / Å:	9,925(2)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	4,6050(9)
Reflexe gesamt:	1993	Volumen / Å <sup>3</sup> :	518,55(18)	<i>c</i> / Å:	11,799(2)
Reflexe unabhängig:	1485	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	2,254	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0375	Reflexe (Zelle):	48	$\beta$ / °:	105,93(3)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	324	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,1546	Daten:	1378
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	5,997	Goodness-of-fit:	1,171	Restraints:	2
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-2,250/6,079	Parameter:	42
Transmission:	0,639/0,871	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0710	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,2283
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0395/0,0133	<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0746	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,2350

<sup>†</sup> Die anisotropen Versetzungsparameter der Atome sind aufgrund einer auftretenden Fehlordnung verzerrt. Auch eine erneute Kristallzucht mit anschließender Datensammlung führte zu demselben Ergebnis. Trotz Fehlordnung ist die Qualität der ermittelten Strukturdaten ausreichend zur Analyse der Kristallpackung.

Tabelle 7-27: Daten zur Strukturbestimmung von **28**.

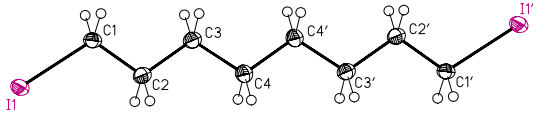
Name: 1,8-Diiodoctan					
Formel:	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> I <sub>2</sub>				
Code:	diioc0r				
Kristallgröße / mm:	0,1 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	240				
Messtemperatur / K:	120				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,05 - 30,14	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>a</i> / Å:	5,022(2)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	5,638(2)
Reflexe gesamt:	1991	Volumen / Å <sup>3</sup> :	563,0(4)	<i>c</i> / Å:	19,959(7)
Reflexe unabhängig:	1647	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	2,159	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0522	Reflexe (Zelle):	48	$\beta$ / °:	94,84(3)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	340	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0981	Daten:	1385
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	5,528	Goodness-of-fit:	1,109	Restraints:	0
Abs.-Korrektur:	empirisch	<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-3,199/3,216	Parameter:	46
Transmission:	0,360/0,551	<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0578	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,1430
<i>R</i> <sub>merge(vor/nach)</sub> :	0,0876/0,0358	<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0716	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,1710



Tabelle 7-28: Daten zur Strukturbestimmung von **29**.

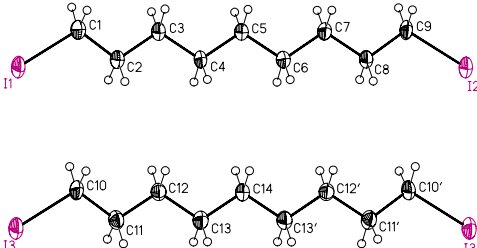
Name: 1,9-Diodnonan			
Formel:	$C_9H_{18}I_2$		
Code:	diiono4r		
Kristallgröße / mm:	0,1 Ø		
Kristallfarbe:	farblos		
Zuchttemperatur / K:	245		
Messtemperatur / K:	120		
Messdaten		Zelldaten	
$2\theta$ -Bereich / °:	2,01 - 30,09	Raumgruppe:	$C2/c$
Abtastung:	Wyckoff	Z:	12
Reflexe gesamt:	10317	Volumen / Å <sup>3</sup> :	3642,3(13)
Reflexe unabhängig:	5347	$\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ :	2,079
$R_{\text{int}}$ :	0,0268	Reflexe (Zelle):	49
Standardreflexe:	2 / 100	$2\theta$ -Bereich / °:	20 - 25
Gesamtelektronen/F(000):	2136	Verfeinerung	
Extinktionskorrektur:	ja		
$\mu / \text{mm}^{-1}$ :	5,131	Gewichtung:	0,0180
Abs.-Korrektur:	empirisch	Goodness-of-fit:	1,067
Transmission:	0,639/0,871	$e_{\text{min/max}} / e\text{Å}^{-3}$ :	-0,960/0,641
$R_{\text{merge(vor/nach)}}$ :	0,0395/0,0133	$R_{1(\text{beob.})}$ :	0,0292
		$wR_{2(\text{beob.})}$ :	0,0553
		$R_{1(\text{alle})}$ :	0,0452
		$wR_{2(\text{alle})}$ :	0,0598
		Daten:	4073
		Restraints:	0
		Parameter:	151

Tabelle 7-29: Daten zur Strukturbestimmung von **30**.

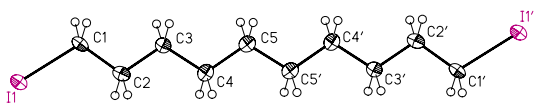
Name: 1,10-Diioddecan					
Formel:	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> I <sub>2</sub>				
Code:	diiodo1r				
Kristallgröße / mm:	0,1 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	225				
Messtemperatur / K:	120				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	1,73 - 29,98	Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> /c	a / Å:	4,9657(10)
Abtastung:	Wyckoff	Z:	2	b / Å:	5,5982(11)
Reflexe gesamt:	2279	Volumen / Å <sup>3</sup> :	656,2(2)	c / Å:	23,612(5)
Reflexe unabhängig:	1887	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	1,994	α / °:	90,00
R <sub>int</sub> :	0,0309	Reflexe (Zelle):	48	β / °:	91,42(3)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	γ / °:	90,00
Gesamtelektronen/F(000):	372	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,1619	Daten:	1425
μ / mm <sup>-1</sup> :	4,751	Goodness-of-fit:	1,122	Restraints:	0
Abs.-Korrektur:	empirisch	e <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-3,068/6,868	Parameter:	56
Transmission:	0,449/0,928	R <sub>1</sub> (beob.):	0,0787	wR <sub>2</sub> (beob.):	0,2093
R <sub>merge</sub> (vor/nach):	0,0331/0,0352	R <sub>1</sub> (alle):	0,0974	wR <sub>2</sub> (alle):	0,2315

Tabelle 7-30: Daten zur Strukturbestimmung von **32**.

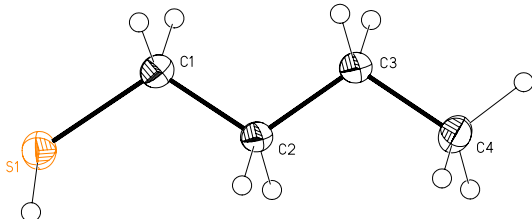
Name: <i>n</i> -Butan-1-thiol					
Formel:	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S				
Code:	sh4xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	140				
Messtemperatur / K:	130				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,54 - 30,11	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>a</i> / Å:	4,0990(8)
Abtastung:	Wyckoff	Z:	4	<i>b</i> / Å:	13,935(4)
Reflexe gesamt:	1628	Volumen / Å <sup>3</sup> :	559,7(2)	<i>c</i> / Å:	9,838(3)
Reflexe unabhängig:	1548	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,070	$\alpha$ / °:	90,00
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0618	Reflexe (Zelle):	50	$\beta$ / °:	95,08(2)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90,00
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	200	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0724	Daten:	1227
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	0,418	Goodness-of-fit:	1,129	Restraints:	0
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup> :	-0,611/0,453	Parameter:	46
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0598	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,1514
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0806	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,1833

Tabelle 7-31: Daten zur Strukturbestimmung von **33**.

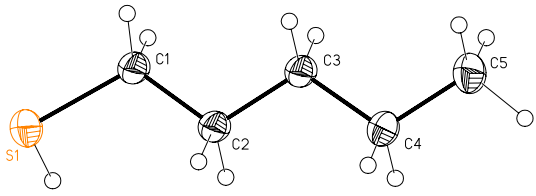
Name: <i>n</i> -Pentan-1-thiol					
Formel:	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S				
Code:	sh5xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	172				
Messtemperatur / K:	130				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,78 - 30,09	Raumgruppe:	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> / Å:	4,1114(14)
Abtastung:	Wyckoff	Z:	4	<i>b</i> / Å:	5,3622(16)
Reflexe gesamt:	2620	Volumen / Å <sup>3</sup> :	322,29(19)	<i>c</i> / Å:	14,802(6)
Reflexe unabhängig:	1895	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	1,074	α / °:	81,71(3)
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0245	Reflexe (Zelle):	50	β / °:	87,58(3)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	γ / °:	87,06(3)
Gesamtelektronen/F(000):	116	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	ja	Gewichtung:	0,0793	Daten:	1708
μ / mm <sup>-1</sup> :	0,370	Goodness-of-fit:	1,043	Restraints:	0
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :-0,480 /0,420		Parameter:	56
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0373	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,1069
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0421	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,1111

Tabelle 7-32: Daten zur Strukturbestimmung von **34**.

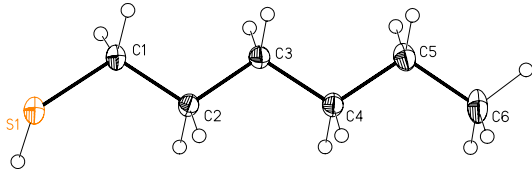
Name: <i>n</i> -Hexan-1-thiol					
Formel:	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S				
Code:	sh6xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	170				
Messtemperatur / K:	130				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,05 - 30,04	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>a</i> / Å:	4,141(4)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	4	<i>b</i> / Å:	39,83(5)
Reflexe gesamt:	2375	Volumen / Å <sup>3</sup> :	746,7(14)	<i>c</i> / Å:	4,663(6)
Reflexe unabhängig:	2156	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,052	$\alpha$ / °:	90
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0400	Reflexe (Zelle):	50	$\beta$ / °:	103,88(8)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	264	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0000	Daten:	1708
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	0,327	Goodness-of-fit:	1,210	Restraints:	0
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup> :	-0,175/0,329	Parameter:	56
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0279	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,0803
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0315	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,0830

Tabelle 7-33: Daten zur Strukturbestimmung von **35**.

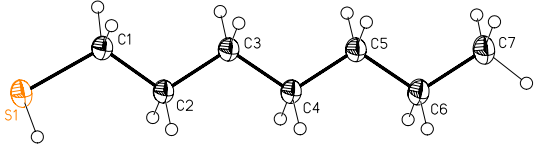
Name: <i>n</i> -Heptan-1-thiol			
Formel:	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> S		
Code:	sh7xcs0r		
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø		
Kristallfarbe:	farblos		
Zuchttemperatur / K:	140		
Messtemperatur / K:	130		
Messdaten		Zelldaten	
2 $\theta$ -Bereich / °:	2,17 - 30,01	Raumgruppe:	$P\bar{1}$
Abtastung:	Wyckoff	Z:	2
Reflexe gesamt:	4819	Volumen / Å <sup>3</sup> :	412,7(3)
Reflexe unabhängig:	2411	$\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ :	1,052
$R_{\text{int}}$ :	0,0181	Reflexe (Zelle):	50
Standardreflexe:	2 / 100	2 $\theta$ -Bereich / °:	20 - 25
Gesamtelektronen/F(000):	148	<b>Verfeinerung</b>	
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0383
$\mu / \text{mm}^{-1}$ :	0,302	Goodness-of-fit:	1,120
		$e_{\text{min/max}} / \text{eÅ}^{-3}$ :	-0,175/0,329
		$R_{1(\text{beob.})}$ :	0,0694
		$wR_{2(\text{beob.})}$ :	0,1356
		$R_{1(\text{alle})}$ :	0,1329
		$wR_{2(\text{alle})}$ :	0,1983

Tabelle 7-34: Daten zur Strukturbestimmung von **36**.

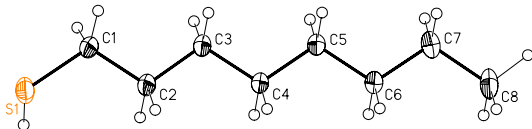
Name: <i>n</i> -Octan-1-thiol					
Formel:	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> S				
Code:	sh8xcs4r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	207				
Messtemperatur / K:	130				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	1,65 - 30,04	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>a</i> / Å:	4,1409(6)
Abtastung:	Wyckoff	Z:	4	<i>b</i> / Å:	49,339(14)
Reflexe gesamt:	5526	Volumen / Å <sup>3</sup> :	925,0(4)	<i>c</i> / Å:	4,6706(12)
Reflexe unabhängig:	2681	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	1,052	α / °:	90
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,1713	Reflexe (Zelle):	36	β / °:	104,220(17)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	γ / °:	90
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	328	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0000	Daten:	1886
μ / mm <sup>-1</sup> :	0,275	Goodness-of-fit:	1,130	Restraints:	0
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,782/0,617	Parameter:	82
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0968	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,2200
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,1444	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,2496

Tabelle 7-35: Daten zur Strukturbestimmung von **37**.

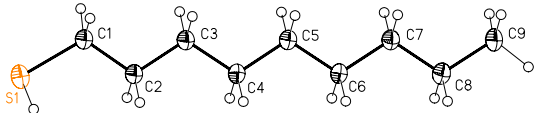
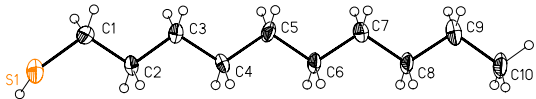
Name: <i>n</i> -Nonan-1-thiol					
Formel:	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> S				
Code:	sh9xcs0r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	193				
Messtemperatur / K:	130				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	1,78 - 27,83	Raumgruppe:	<i>P</i> 1̄	<i>a</i> / Å:	4,1269(11)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	2	<i>b</i> / Å:	5,3497(15)
Reflexe gesamt:	2140	Volumen / Å <sup>3</sup> :	504,2(2)	<i>c</i> / Å:	23,009(6)
Reflexe unabhängig:	2081	ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup> :	1,056	α / °:	84,796(6)
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,0103	Reflexe (Zelle):	47	β / °:	86,980(5)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	γ / °:	86,067(7)
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	180	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0654	Daten:	1699
μ / mm <sup>-1</sup> :	0,257	Goodness-of-fit:	1,090	Restraints:	0
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> / eÅ <sup>-3</sup> :	-0,172/0,367	Parameter:	91
		<i>R</i> <sub>1(beob.)</sub> :	0,0441	<i>wR</i> <sub>2(beob.)</sub> :	0,1129
		<i>R</i> <sub>1(alle)</sub> :	0,0578	<i>wR</i> <sub>2(alle)</sub> :	0,1212



Tabelle 7-36: Daten zur Strukturbestimmung von **38**.

Name: <i>n</i> -Decan-1-thiol					
Formel:	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> S				
Code:	sh10cs0r				
Kristallgröße / mm:	0,3 Ø				
Kristallfarbe:	farblos				
Zuchttemperatur / K:	233				
Messtemperatur / K:	130				
Messdaten		Zelldaten			
2θ-Bereich / °:	2,08 - 22,78	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>a</i> / Å:	4,138(5)
Abtastung:	Wyckoff	<i>Z</i> :	4	<i>b</i> / Å:	58,64(8)
Reflexe gesamt:	1620	Volumen / Å <sup>3</sup> :	1099(3)	<i>c</i> / Å:	4,686(7)
Reflexe unabhängig:	1435	$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup> :	1,041	$\alpha$ / °:	90
<i>R</i> <sub>int</sub> :	0,1759	Reflexe (Zelle):	47	$\beta$ / °:	104,76(10)
Standardreflexe:	2 / 100	2θ-Bereich / °:	20 - 25	$\gamma$ / °:	90
Gesamtelektronen/ <i>F</i> (000):	392	Verfeinerung			
Extinktionskorrektur:	nein	Gewichtung:	0,0000	Daten:	898
$\mu$ / mm <sup>-1</sup> :	0,240	Goodness-of-fit:	1,041	Restraints:	0
		<i>e</i> <sub>min/max</sub> /eÅ <sup>-3</sup> :	-0,565/0,563	Parameter:	100
		<i>R</i> <sub>1</sub> (beob.):	0,1205	<i>wR</i> <sub>2</sub> (beob.):	0,2464
		<i>R</i> <sub>1</sub> (alle):	0,2162	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle):	0,3256

## 8 Literatur

- [1] R. M. J. Cotterill, *J.Cryst.Growth* **1980**, 48, 582.
- [2] D. E. Needham, I.-C. Wei, P. G. Seybold, *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, 110, 4186.
- [3] A. R. Katritzky, R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, U. Maran, M. Karelson, *Cryst.Growth Des.* **2001**, 1, 261.
- [4] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77 Aufl., CRC Press, Cleveland, **1996**.
- [5] MDL, *Beilstein CrossFire plus Reactions*, Vers. BS0402, **2004**.
- [6] A. Baeyer, *Ber. Chem. Ges.* **1877**, 10, 1286.
- [7] F. L. Breusch, *Fortschr.Chem.Forsch.* **1969**, 12, 118.
- [8] A. I. Kitaigorodski, *Molekülkristalle*, Akademie-Verlag, Berlin, **1979**.
- [9] P. E. Verkade, J. Coops, H. Hartmann, *Rec.Trav.Chim.* **1926**, 54, 585.
- [10] ISI, *Web of Science. Science Citation Index Expanded*, **2004**.
- [11] Chemical Abstracts Service, *SciFinder Scholar*, **2003**.
- [12] J. Timmermans, *Bull.SOC.Chim.Belg.* **1929**, 38, 295.
- [13] G. R. Desiraju, J. A. R. P. Sarma, *Proc.Indian Acad.Sci.(Chem.Sci.)* **1986**, 96, 599.
- [14] D. Meyer, E. E. Reid, *J.Am.Chem.Soc.* **1933**, 55, 1574.
- [15] A. van Langevelde, R. Peschar, H. Schenk, *Chem.Mat.* **2001**, 13, 1089.
- [16] B. Nekrassov, *Z.Phys.Chem.* **1927**, 128, 203.
- [17] G. R. Desiraju, V. R. Vangala, B. R. Bhogala, A. Dey, C. K. Broder, P. S. Smith, R. Mondal, J. A. K. Howard, C. C. Wilson, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125, 14495.
- [18] W. F. Huber, *J.Am.Chem.Soc.* **1951**, 73, 2730.
- [19] A. D. Bond, *Chem.Commun.* **2003**, 2, 250.
- [20] D. Braga, L. Maini, G. de Sanctis, K. Rubini, F. Grepioni, M. R. Chierotti, R. Gobetto, *J.Chem.Eur.* **2003**, 9, 5538.
- [21] J. J. Timmermans, *Bull.SOC.Chim.Belg.* **1921**, 30, 89.

- 
- [22] H.-C. Weiß, Dissertation, Universität Essen, **1999**.
- [23] J. S. Chickos, G. Nichols, *J.Chem.Eng.Data* **2001**, 46, 562.
- [24] C. Schauerte, Diplomarbeit, Universität Essen, **1999**.
- [25] F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J.Chem.Inf.Comput.Sci.* **1991**, 31, 187.
- [26] N. Padmaja, S. Ramakumar, M. A. Viswamitra, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, 46, 725.
- [27] R. Boese, H. C. Weiss, D. Bläser, *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38, 988.
- [28] D. W. M. Hofmann, J. Apostolakis, *J.Mol.Struct.* **2003**, 647, 17.
- [29] V. R. Thalladi, R. Boese, H. C. Weiss, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2000**, 39, 918.
- [30] V. R. Thalladi, R. Boese, H. C. Weiss, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122, 1186.
- [31] A. D. Bond, *New J.Chem.* **2004**, 28, 104.
- [32] V. R. Thalladi, M. Nüsse, R. Boese, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122, 9227.
- [33] K. C. Jando, W. Klemperer, S. E. Novick, *J.Chem.Phys.* **1976**, 64, 2698.
- [34] S. E. Harris, S. E. Novick, J. S. Winn, W. Klemperer, *J.Chem.Phys.* **1974**, 61, 3866.
- [35] G. R. Desiraju in *Crystal Engineering*, Vol. 54 (Hrsg.: K. R. Seddon, M. Zaworotko), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [36] D. E. Williams, L.-Y. Hsu, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1985**, 41, 296.
- [37] V. G. Tsirelson, P. F. Zou, T. H. Tanga, R. F. W. Bader, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, 51, 143.
- [38] S. C. Nyburg, G. K. Wong, *Proc.Roy.Soc.* **1979**, A 367, 29.
- [39] S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 4910.
- [40] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.2* **1994**, 2353.

- 
- [41] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J.Am.Chem.Soc.* **1986**, 108, 4308.
- [42] A. Bondi, *J.Phys.Chem.* **1964**, 68, 441.
- [43] A. Gavezzotti, *Acta Chim.Hung. - Models in Chemistry* **1993**, 130, 205.
- [44] R. K. R. Jetti, F. Xue, C. W. Mak, A. Nangia, *Cryst.Eng.* **1999**, 2, 215.
- [45] E. Bosch, C. L. Barnes, *Cryst.Growth Des.* **2002**, 2, 299.
- [46] S. L. Price, A. J. Stone, *Mol.Phys.* **1982**, 47, 1457.
- [47] H. Robinson, H. G. Dehmelt, W. Gordy, *J.Chem.Phys.* **1954**, 22, 511.
- [48] T. Sakurai, M. Sundaralingam, G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 354.
- [49] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, University Press, Oxford, **1997**.
- [50] G. R. Desiraju, *Acc.Chem.Res.* **2002**, 35, 565.
- [51] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1960**.
- [52] T. Steiner, *Angew.Chem.* **2002**, 114, 50.
- [53] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**.
- [54] T. Steiner, G. R. Desiraju, *Chem.Comm.* **1998**, 8, 891.
- [55] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, 120, 8702.
- [56] V. R. Thalladi, S. Brasselet, H.-C. Weiss, D. Bläser, A. K. Katz, H. L. Carrell, R. Boese, J. Zyss, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, 120, 2563.
- [57] G. Aullon, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, *Chem.Comm.* **1998**, 6, 653.
- [58] L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst.Growth Des.* **2001**, 1, 277.
- [59] P. K. Thallapally, A. Nangia, *Cryst.Eng.Comm* **2001**, 27, 1.
- [60] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, 118, 3108.
- [61] T. Steiner, *Chem.Comm.* **1997**, 8, 727.
- [62] J. Kroon, J. A. Kanters, *Nature* **1974**, 248, 667.

- [63] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, University Press, Oxford, **2002**, S.1.
- [64] F. L. Hirshfeld, *Theor.Chim.Acta* **1977**, *44*, 129.
- [65] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem.Phys.Lett.* **1997**, *267*, 215.
- [66] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, *J. Chem.Eur.* **1998**, *4*, 2136.
- [67] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, *Chem.Comm.* **1998**, *18*, 2071.
- [68] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Cryst.Eng.Comm.* **2002**, *4*, 378.
- [69] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, The Hirshfeld Surface Research Project.  
<http://www.une.edu.au/chemistry/research/spackman/> , **2004**.
- [70] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, A. E. Whitten, *Diversity Amidst Similarity: A Multidisciplinary Approach to Polymorphs, Solvates and Phase Relationships* (Erice), Comparison of Polymorphic Structures, **2004**.
- [71] Cerius<sup>2</sup>, Revision 3.80, Molecular Simulations Inc., San Diego, **1998**.
- [72] *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.2* (Hrsg.: M. J. Buerger, C. H. MacGillavry, N. F. M. Henry, J. S. Kasper, K. Lonsdale, G. D. Rieck), The Kynoch Press, Birmingham **1969**.
- [73] A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1993**, *49*, 795.
- [74] J. D. Dunitz, C. P. Brock, *Chem.Mater.* **1994**, *6*, 1118.
- [75] S.L. Price, D.J. Willock, M. Leslie, G.M. Day, *DMAREL Vers. 3.02.*, **2004**.
- [76] G. R. Desiraju, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 83.
- [77] G. R. Desiraju, J. A. Sarma, in *Crystal Engineering* ,Vol. 54 (Hrsg.: K. R. Seddon, M. Zaworotko), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [78] T. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Takeuchi, T. Watanabe, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1973**, *46*, 62.
- [79] B. H. Torrie, A. Anderson, D. J. Danagher, D. G. Laurin, J. K. White, W. W. E. Zung, *J. Raman Spectrosc.* **1986**, *17*, 325.

- 
- [80] B. H. Torrie, A. Anderson, D. J. Danagher, D. G. Laurin, J. K. White, W. W. E. Zung, *J. Raman Spectrosc.* **1987**, 18, 97.
- [81] T. Kawaguchi, A. Wakabayashi, M. Matsumoto, T. Takeuchi, T. Watanabe, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1973**, 46, 57.
- [82] B. H. Torrie, D. A. Prystuba, P. N. Gerlach, B. M. Powell, *Mol.Phys.* **1989**, 68, 835.
- [83] B. H. Torrie, A. Anderson, B. Andrews, D. G. Laurin, J. K. White, W. W. E. Zung, *J. Raman Spectrosc.* **1987**, 18, 215.
- [84] H. Shimizu, *Solid State Physics under Pressure*, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, **1985**.
- [85] T. B. Reed, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 45.
- [86] R. Boese, D. Bläser, T. Haumann, *Z.Kristallogr.* **1992**, 198, 311.
- [87] M. E. Milberg, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1951**, 4, 369.
- [88] P. G. Meermann, Dissertation, Rijks-Universiteit te Utrecht, **1943**.
- [89] H. P. Klug, *Z.Kristallogr.* **1935**, 90, 495.
- [90] H. P. Klug, *J.Chem.Phys.* **1935**, 3, 747.
- [91] A. W. White, S. O. Morgan, *J.Chem.Phys.* **1937**, 5, 655.
- [92] Y. Morino, *J.Chem.Soc.Japan* **1936**, 60, 222.
- [93] H. S. Gutowsky, G. E. Pake, *J.Chem.Phys.* **1950**, 18, 162.
- [94] J. P. Amoureux, M. Foulon, M. Muller, M. Bee, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1986**, 42, 78.
- [95] K. Refson, G. S. Pawley, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1986**, 42, 402.
- [96] J. E. Spice, G. A. Harrow, C. R. McGowan, E. B. Smith, *Pure Appl.Chem.* **1961**, 2, 304.
- [97] R. Stolevik, K. Hagen, *J.Mol.Struct.* **1995**, 352, 23.
- [98] R. Stolevik, S. Grindheim, *Acta.Chem.Scand.* **1976**, A30, 625.
- [99] J. Dale, *Stereochemie und Konformationsanalyse*, 1.Aufl., VCH, Weinheim, **1978**.
- [100] Novak, I. Persönliche Mitteilung, **2004**.
- [101] I. Novak, L. Klasinc, B. Kovac, S. P. Mc Glynn, *J.Mol.Struct.* **1993**, 297, 383.
- [102] D. L. Wertz, A. L. Holder, *J.Phys.Chem.* **1987**, 91, 3479.

- [103] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, University Press, Oxford, **2002**.
- [104] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman et al. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [105] J. K. Brown, N. Sheppard, *Proc.Roy.Soc. A* **1955**, 231, 555.
- [106] L. Postmyr, *J.Mol.Struct.* **1994**, 319, 211.
- [107] H. Matsuura, S. Imazeki, Y. Ogawa, M. Sakakibara, I. Harada, T. Shimanoughi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1979**, 52, 2512.
- [108] M. Sakakibara, H. Matsuura, H. Murata, *J.Mol.Struct.* **1979**, 55, 21.
- [109] K. Aarset, K. Hagen, R. Stolevik, *J.Phys.Chem.* **1994**, 98, 5249.
- [110] R. Stolevik, *J.Mol.Struct.* **1993**, 291, 59.
- [111] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), FIZ Karlsruhe, **2004**.
- [112] B. M. Powell, K. M. Heal, B. H. Torrie, *Mol.Phys.* **1984**, 59, 929.
- [113] C. Petrillo, O. Moze, R. M. Ibberson, *Physik* **1992**, 180, 639.
- [114] E. Rosenfield, Jr., R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J.Am.Chem.Soc.* **1977**, 99, 4860.
- [115] N. T. Guru Row, R. Parthasarathy, *J.Am.Chem.Soc.* **1981**, 103, 477.
- [116] S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1979**, 35, 641.
- [117] L. A. Teslenko, *Russ.J.Phys.Chem.* **1972**, 46, 1085.
- [118] R. E. Pennington, D. W. Scott, H. L. Finke, J. P. McCullough, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, G. Waddington, *J.Am.Chem.Soc.* **1956**, 78, 3266.
- [119] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, University Press, Oxford, **2002**, S.253.
- [120] J. J. Novoa, C. Rovira, *Chem.Phys.Chem.* **1997**, 279, 140.
- [121] A. Gavezzotti, *Structure Correlation*, Vol. 2, (Hrsg.: H. B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH, Weinheim, **1994**.
- [122] G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 6.12a, Bruker AXS, Madison, **2001**.

# Lebenslauf

Carsten Schauerte

geboren am 12. Oktober 1970 in Schwerte

1977 – 1981	Grundschule Lichtendorf in Dortmund
1981 – 1987	Albrecht-Dürer-Realschule in Dortmund
1987 – 1990	Ausbildung zum Chemie-Laboranten an der Universität Dortmund
1990 – 1991	Gewerbliche Schulen III der Stadt Dortmund
1991 – 1992	Zivildienst im chirurgischen Hauptlabor der Städtischen Kliniken Dortmund
1992 – 1999	Chemiestudium in Essen
1995	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
1999	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
1999	Diplomarbeit im Institut für Anorganische Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Boese  Thema: „Strukturuntersuchungen zur Schmelzpunktalternanz an $\alpha,\omega$ -Diiodalkanen“
2000 – 2004	Promotion im Institut für Anorganische Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Boese  Thema: „Zur Beziehung der Festkörperstruktur und ihren Eigenschaften; Untersuchungen zur Schmelzpunktalternanz von $\alpha$ -monofunktionalisierten sowie $\alpha,\omega$ -difunktionalisierten Derivaten der $n$ -Alkane“